



Extraction des actinides et des lanthanides du combustible du réacteur rapide à sels fondus

Sebastien Jaskierowicz

► To cite this version:

Sebastien Jaskierowicz. Extraction des actinides et des lanthanides du combustible du réacteur rapide à sels fondus. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112314 . tel-00770155

HAL Id: tel-00770155

<https://theses.hal.science/tel-00770155>

Submitted on 4 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



29 Novembre 2012

IPNO-T-XX-XX

Thèse

Présentée par

JASKIEROWICZ Sébastien

*Pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences
De l'Université Paris Sud*

**Extraction des actinides et des lanthanides du
combustible du réacteur rapide à sels fondus**

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS-SUD

Spécialité

Chimie Physique et Electrochimie

Présentée par

M. JASKIEROWICZ Sébastien

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS-SUD

**Extraction des actinides et des lanthanides du combustible
du réacteur rapide à sels fondus**

Soutenue le 29 novembre 2012

Devant un jury composé de :

Pr. Yolanda CASTRILLEJO

Rapporteur

Pr. Pierre CHAMELOT

Rapporteur

Pr. Eric SIMONI

Président

Dr. Armelle RINGUEDE

Examineur

Dr. Christian SIMON

Invité

Dr. Thierry DELLOYE

Examineur

Dr. Sylvie DELPECH

Directeur de thèse

A Gérard Jaskierowicz (1955-2009)

Remerciements

Ce travail a été financé par Rhodia dans le cadre d'une convention CIFRE, mais également par le CNRS par le biais du PCR ANSF-PACEN ainsi que par l'Union Européenne par le biais du programme EVOL. Le travail scientifique a été dirigé par Mme. Sylvie Delpech au sein du LECIME de Chimie-Paristech dans un premier temps (6 mois) puis au sein du groupe Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay.

Je remercie donc le Pr. Michel Cassir ainsi que M. Faïçal Azaiez pour leurs accueils au sein, respectivement, du LECIME de Chimie-Paristech, et de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay de l'Université Paris Sud.

Je remercie également le Pr. Eric Simoni pour son accueil au sein du groupe Radiochimie de l'IPNO et pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie le Pr. Yolanda Castrillejo et le Pr. Pierre Chamelot pour avoir accepté de juger ce travail, pour leurs remarques constructives, ainsi que pour avoir fait le déplacement jusqu'au lieu de ma soutenance. Je remercie également Armelle Ringuede, Christian Simon et Thierry Delloye qui ont accepté de participer à mon jury.

Je remercie tout particulièrement Mme Sylvie Delpech pour son encadrement scientifique et technique. Je tiens également à la remercier pour m'avoir supporté et encouragé tout au long de cette thèse.

Je remercie également M. Gérard Picard pour son importante contribution et son intérêt au cours de ces études, notamment lors de mes débuts, ainsi que pour son accueil dans le groupe Pyrochimie du LECIME.

Un grand merci à l'équipe du LASE dirigée par Florence Goutelard, pour leurs précieuses analyses ICP-AES, notamment M. Pascal Fichet et Mlle. Christèle Colin, ainsi que l'ensemble des permanents que j'ai eu l'occasion d'y rencontrer.

Je remercie, au sein du LECIME, l'ensemble des personnels permanents m'ayant vu évoluer durant ces années de thèse. Je remercie tout particulièrement Mme. Elisabeth Brochet, Armelle, Virginie, Cyrine et Valérie.

Au sein du groupe Radiochimie de l'IPNO, je remercie bien entendu l'ensemble des permanents qui m'ont vu évoluer durant ces années. Je remercie tout particulièrement Mme. Nicole Tourne, ainsi que Mme. Claire Le Naour, Mme. Séna Hamadi pour avoir toléré quotidiennement mes mesquineries. Je remercie particulièrement Mlle. Aurélie Jeanson, qui en plus de m'avoir supporté, m'a été d'une très grande aide dans la correction de ce manuscrit.

Je remercie également les anciens doctorants, Mickaël, Olivia, Sébastien, Yujia pour les longues discussions, scientifiques ou non, ainsi que pour les courtes pauses café.

Table des matières

Table des illustrations	7
Liste des tableaux	11
Introduction Générale	13
Chapitre 1 : Développement du concept de réacteurs à sels fondus	17
I. Réacteurs à sels fondus exploitant le cycle ^{232}Th - ^{233}U	19
I.1. Utilisation d'un combustible liquide	19
I.2. Cycle de combustible thorium 232-uranium 233 (^{232}Th - ^{233}U)	20
I.3. Ressources en thorium 232	22
II. De l'origine des réacteurs à sels fondus au concept de référence américain, le MSBR	23
II.1. Réacteur A.R.E. (Aircraft Reactor Experiment)	23
II.2. Réacteur expérimental MSRE (Molten Salt Reactor Experiment)	24
II.3. Réacteurs à sels fondus surgénérateur MSBR	26
III. Le réacteur rapide à sels fondus, MSFR	28
Conclusion	31
Chapitre 2 : Cycle de retraitement du réacteur MSFR – Etude analytique de l'extraction des actinides et des lanthanides	33
I. Traitement du combustible du réacteur rapide à sels fondus MSFR	35
I.1. Retraitement en Ligne : Bullage d'hélium	36
I.2. Retraitement par batch	37
I.2.a. Etape 1 : Fluoration	37
I.2.b. Extraction du protactinium	38
II. Extraction réductrice des actinides et des lanthanides, étapes 2a et b	39
II.2. Principes de l'extraction réductrice	40
II.3. Extraction des actinides, étape 2.a	42
II.4. Extraction des lanthanides, étape 2.b	42

II.5. Etape 2.c : desextraction des actinides	42
II.6. Etape 3 : dés extraction et précipitation des lanthanides	43
III. Etude analytique de l'extraction réductrice [29]	44
III.1. Définition de l'efficacité d'extraction de l'élément M : $\mu(M)$	45
III.2. Données thermodynamiques et expérimentales, évaluation des constantes	47
III.2.a. Caractérisation des propriétés de solvation dans LiF-ThF ₄ : détermination du paramètre $\log \Gamma(M/R)$	48
III.2.b. Propriétés de solvation des espèces à extraire – Calcul de $\Gamma(M/R)$	50
III.3. Calcul de l'efficacité	53
III.3.a. Réducteur en phase métallique : Lithium	54
III.3.b. Réducteur en phase métallique : Thorium	55
Conclusion	57
Chapitre 3 : Etude physico-chimique des sels fondus - Comportement électrochimique du thorium	59
I. Fluoroacidité du sel LiF-ThF ₄	61
I.1. Caractéristiques du sel LiF-ThF ₄	61
I.2. Développement d'une méthode de mesure de la fluoroacidité [39]	63
I.2.a. Notion d'acidité en sels fluorures fondus	63
I.2.b. Principe de mesure de l'acidité d'un sel fondu par la mise en œuvre d'une électrode indicatrice	65
I.2.c. Applications à l'étude de plusieurs fluorures fondus	68
I.2.d. Etablissement d'une échelle relative de fluoro-acidité	71
II. Comportement électrochimique et complexation du fluorure de thorium en milieu LiCl-KCl	72
II.1. Caractéristiques du sel LiCl-KCl	72
II.2. Comportement du fluorure de thorium en milieu LiCl-KCl	73
II.2.a. Etude thermodynamique	73
II.2.b. Comportement électrochimique de ThF ₄ en milieu chlorure.	74

II.2.c. Complexation du thorium par les fluorures.	76
II.2.d. Coefficient de diffusion du thorium (IV)	79
Conclusion	84
Chapitre 4 : Méthodes de préparation d'une phase métallique de bismuth	87
I. Solubilité du lithium et du thorium dans le bismuth	89
I.1. Solubilité du thorium dans le bismuth	89
I.2. Solubilité du lithium dans le bismuth	90
II. Préparation d'une phase Bi-Th [29]	92
II.1. Electrolyse sur bismuth dans un sel LiF-ThF ₄ (77-23mol%)	92
II.2. Electrolyse sur bismuth dans un sel LiCl-KCl (58,8-41,2 mol%)	94
II.3. Bilan sur la réduction du thorium sur électrode de bismuth	97
II.4. Préparation de bismuth thorié par voie chimique :	98
III. Réduction du lithium sur bismuth en milieu LiCl-KCl	101
IV. Réduction du lithium sur bismuth liquide en milieu LiF-LiCl	106
IV.1. Diagramme de phase	106
IV.2. Domaine d'électro-activité	107
IV.3. Electro-réduction sur électrode de bismuth en milieu LiCl-LiF	108
V. Stabilité de la phase Bi-Li et Bi-Li-Th au contact du sel LiF-ThF ₄ , système au repos.	110
V.1. Mise en contact d'une phase métallique Bi-Li-Th avec LiF-ThF ₄	110
V.2. Mise en contact d'une phase métallique Bi-Li avec LiF-ThF ₄	111
Conclusion	113
Chapitre 5 : Régénération des phases liquides utilisées pour l'extraction des actinides et des lanthanides	115
I. Rappel de la méthode d'extraction réductrice	117
I.1. Extraction des actinides	117
I.2. Extraction des lanthanides	118
II. Cycle de régénération des réactifs et des intermédiaires impliqués dans l'extraction ..	119

II.1. Régénération partielle du sel combustible	119
II.1.a. Desextraction des actinides contenu dans Bi-Li (1)	121
II.1.b. Désextraction des lanthanides contenus dans Bi-Li (2)	122
II.2. Régénération du sel fondu utilisé lors de la desextraction des lanthanides	124
II.3. Régénération de l'électrode sacrificielle M	125
Conclusion	125
Conclusion Générale	127
Annexes	131
Annexes A : Autres concepts de réacteurs à sels fondus	133
Annexes B : Dispositifs expérimentaux	141
Annexes C : Analyse du fluorure de thorium	147
Annexes D : Technique d'analyse par ICP-AES	149
Annexes E : Radioprotection	151
Bibliographie	153
Notations usuelles	161

Table des illustrations

Figure 1.1 : <i>Schéma du cœur du prototype A.R.E.[4].</i>	24
Figure 1.2 : <i>Schéma du cœur du MSRE [5].</i>	25
Figure 1.3 : <i>Schéma du cœur du MSBR [8].</i>	27
Figure 1.4 : <i>Schéma du cœur du réacteur rapide sel fondu MSFR</i>	31
Figure 2.1 : <i>Schéma de retraitement du réacteur rapide à sel fondu (MSFR)</i>	36
Figure 2.2 : <i>Schéma de principe du retraitement des actinides et des lanthanides du réacteur MSFR.</i>	40
Figure 2.3 : <i>Schéma de principe de l'extraction réductrice d'un élément M, d'une phase saline vers une phase métallique contenant le réducteur R.</i>	41
Figure 2.4 : <i>Schéma de principe de la desextraction par oxydation anodique d'un élément M, d'une phase saline vers une phase métallique.</i>	43
Figure 2.5 : <i>Variation de $\log \Gamma_{M/Li}$ en fonction de la fraction molaire de LiF, obtenue par analyse des données expérimentales à 873K [31][33], a-Pour les éléments de valence 4, b-pour les éléments de valence 3.</i>	50
Figure 2.6 : <i>Efficacité d'extraction, $\mu M/Li$, calculée en fonction de $\log x(Li)Bi$ pour un rapport $n(SF)/n(ML)$ égal à 1(entre LiF-ThF4 et le solvant métallique Bi-Li, à 87).</i>	54
Figure 2.7 : <i>Efficacité d'extraction, $\mu M/L$, calculée en fonction de $\log(nSF/nML)$ pour a) $\log x(Li)=-1$ (a) et b) $\log x(Li)=10^{-4}$(entre LiF-ThF4 et le solvant métallique Bi-L, à 873 K)</i>	55
Figure 2.8 : <i>Efficacité d'extraction, $\mu M/Li$ en fonction de la fraction molaire de thorium présent dans le bismuth pour un rapport $n(SF)/n(ML)$ égal à 1 (entre LiF-ThF4 et le solvant métallique Bi-Th , à 873 K).</i>	56
Figure 2.9 : <i>Efficacité d'extraction, $\mu M/Li$ en fonction de $\log(n(SF)/n(ML))$ pour une fraction molaire de ThBi égale à 10^{-3} (entre LiF-ThF4 et le solvant métallique Bi-Th, à 873 K)</i>	57
Figure 3.1 : <i>Diagramme de phase du mélange binaire LiF-ThF₄ [37][38].</i>	61
Figure 3.2 : <i>Voltammogrammes cycliques enregistrés dans LiF-ThF4 (77,5-22,5 mol%) à 600°C à 100mV/s. En noir sur électrode de travail en tungstène, en vert sur électrode de travail en or</i>	63
Figure 3.3 : <i>Schéma de principe de la mesure de la différence de potentiel entre électrode de référence et électrode contenant le sel étudié (SE)</i>	65

- Figure 3.4 : Schéma de principe du système de mesure du potentiel redox du couple Ni(II)/Ni par rapport à une électrode de référence Ni(II)/Ni dans le sel FLiNaK 66
- Figure 3.5 : Différences de potentiel enregistrées à 640°C entre une électrode de référence FLiNaK contenant $x(\text{NiF}_2)=1,03.10^{-2}$ et une électrode contenant du FLiNaK et des teneurs variables de NiF_2 68
- Figure 3.6 : Potentiels enregistrés, à 605 °C, entre une électrode de référence FliNaK et différents sels fondus, en noir FLiNaK, en rouge LiF-ZrF₄ (50-50 mol%), en bleu KF-AlF₃ (50-50 mol%,) en vert LiF-UF₄ (70 :30 mol%) et en orange LiF-ThF₄ (70-30 mol%) 69
- Figure 3.7 : Potentiels enregistrés à 605 °C, en noir FLiNaK, en rouge LiF-ZrF₄ (50-50 mol%), en bleu LiF-ZrF₄ (70-30 mol%,). 70
- Figure 3.8 : Echelle relative de fluoroacidité, le sel FLiNaK est le sel référence. 71
- Figure 3.9 : Voltammogramme cyclique, enregistré à 100 mV/s, dans le sel fondu LiCl-KCl (58,8-41,2mol%) à 500°C sur électrode indicatrice de W. Le couple Ag^+/Ag est le couple de référence. 73
- Figure 3.10 : Voltammogrammes cycliques, enregistrés à 100 mV/s à 500 °C sur électrode indicatrice de W dans LiCl-KCl (58,8-41,2 mol%)(en noir) et après ajout de $x(\text{ThF}_4)=4,54.10^{-3}$ (en rouge). 75
- Figure 3.11 : Voltammogrammes cycliques, enregistrés à 500°C pour une vitesse de 100mV/s pour différents ajouts de LiF dans un sel LiCl-KCl contenant $x(\text{ThF}_4)=4,54.10^{-3}$ sur une électrode indicatrice de W. 77
- Figure 3.12 : Valeurs de potentiel E_{eq} mesurés pour différentes fraction molaire de LiF à 500 °C dans un sel LiCl-KCl contenant ThF₄ ($x(\text{ThF}_4)= 4,54.10^{-3}$). En noir points expérimentaux (issus de l'analyse des voltammogrammes cycliques, en rouge : simulation des mesures à l'aide de la relation (26). 79
- Figure 3.13 : Voltammogrammes cycliques, enregistrés à 500°C pour différentes vitesses de balayage pour $x(\text{LiF})=2,66.10^{-2}$ de LiF dans un sel LiCl-KCl contenant $x(\text{ThF}_4)=4,54.10^{-3}$ sur une électrode indicatrice de W. 80
- Figure 3.14 : Variation du courant de pic i_p en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour différentes fractions molaires en LiF dans un sel LiCl-KCl contenant une fraction molaire de ThF₄ de $4,54.10^{-3}$ à 500 °C. 80
- Figure 3.15 : Variation de l'inverse du courant de pic $1/i_p$ en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage pour différentes fractions molaires en LiF dans un sel LiCl-KCl contenant une fraction molaire de ThF₄ de $4,54.10^{-3}$ à 500 °C. 82

Figure 3.16 : Variation du courant de pic corrigé $i_{p,cor}$ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour différentes fractions molaires en LiF dans un sel LiCl-KCl contenant une fraction molaire de ThF_4 de $4,54.10^{-3}$ à $500\text{ }^{\circ}C$.	83
Figure 3.17 : Variation du coefficient de diffusion de $Th(+IV)$ en fonction de la fraction molaire de LiF présent dans le sel LiCl-KCl à $500\text{ }^{\circ}C$.	84
Figure 4.1 : Solubilité du thorium dans une nappe de bismuth liquide en fonction de la température. En rouge [59], en bleu [58], en vert[57].	90
Figure 4.2 : Diagramme de phase du système binaire lithium-bismuth [61]. Données issues de la littérature : •Grube [62], x Foster [63], o Weppner [64].	91
Figure 4.3 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s , dans le sel LiF- ThF_4 (77-23mol%) à $600^{\circ}C$. En noir sur tungstène, en rouge sur or, en bleu sur bismuth.	92
Figure 4.4 : A gauche : voltammogramme cyclique sur électrode de bismuth liquide dans LiF- ThF_4 (77-23mol%) à $600^{\circ}C$ à 100 mV/s . A droite : chronopotentiogramme à $-0,35\text{ A/cm}^2$ pendant 2h30 (2937 C), en rouge, et pendant 3h (3780 C), en noir.	93
Figure 4.5 : Voltammogramme cyclique sur W dans LiCl-KCl (58,8-41,2mol%) à 100 mV/s , $500^{\circ}C$. En noir : pas de ThF_4 . En rouge : $[ThF_4] = 4,94.10^{-2}\text{ mol/kg}$.	94
Figure 4.6 : Voltammogramme cyclique dans LiCl-KCl (58,8-41,2mol%) à 100 mV/s , $500^{\circ}C$, $[ThF_4] = 4,94.10^{-2}\text{ mol/kg}$. En rouge sur W, en bleu sur Bi.	95
Figure 4.7 : Chronoampérogramme enregistré lors de l'électrolyse sur bismuth liquide en milieu LiCl-KCl (58,8-41,2 mol%) avec $[ThF_4] = 7,79.10^{-2}\text{ mol/kg}$ à $500^{\circ}C$ à potentiel imposé ($-1,3\text{ V/Réf.}$)	95
Figure 4.8 : Quantité de thorium solubilisé dans le bismuth, après électrolyses en milieu fluorures, à $615^{\circ}C$, et chlorures, à $500^{\circ}C$.	97
Figure 4.9 : Photos des échantillons de thorium métal, à gauche le barreau de 600g, à droite une des pastilles issues de la découpe du barreau	99
Figure 4.10 : Quantité de thorium solubilisé dans le bismuth après contact inter-métallique (cf. tableau 4 .3)	99
Figure 4.11 : Domaine d'électro-activité enregistré en milieu LiCl-KCl (58,8-41,2 mol%) à $500^{\circ}C$, à 100 mV/s . En noir sur tungstène, en rouge sur bismuth.	101
Figure 4.12 : Chronopotentiogramme enregistré lors de l'électrolyse sur bismuth liquide en milieu LiCl-KCl (58,8-41,2 mol%) à $500^{\circ}C$ à courant imposé ($-0,4\text{ A/cm}^2$)	102
Figure 4.13 : Chronoampérogramme enregistré lors de l'électrolyse sur bismuth liquide en milieu LiCl-KCl (58,8-41,2 mol%) à $500\text{ }^{\circ}C$ à potentiel imposé ($-1,4\text{ V/Réf.}$)	105

Figure 4.14 : <i>Diagramme de phase du sel binaire LiCl-LiF.</i>	107
Figure 4.15 : <i>Domaine d'électro-activité du sel LiCl-LiF (70-30mol%) à 100 mV/s à 520 °C sur électrode de tungstène.</i>	107
Figure 4.16 : <i>Voltammogrammes cycliques enregistrés dans le sel LiCl-LiF (70-30 mol%) à 100 mV/s à 520°C. En noir : électrode de travail en tungstène, en rouge : électrode de travail en bismuth.</i>	108
Figure 4.17 : <i>Chronopotentiogrammes enregistrés dans le sel LiCl-LiF (70-30 mol%) à 520°C, sur trois électrodes de bismuth liquide pendant une électrolyse à -0,4 A/cm² pendant 2700 secondes (en noir), -0,3 A/cm² pendant 3600 secondes (en rouge) et à -0,3A/cm² pendant 3700 secondes (en bleu).</i>	109
Figure 4.18 : <i>Potentiogramme de la nappe de bismuth Ec 2, contenant les éléments réducteurs Th et Li, au contact du sel LiF-ThF₄ (77-23 mol%) à 615°C.</i>	110
Figure 4.19 : <i>Chronopotentiogramme de la nappe de bismuth contenant le réducteur Li, au contact du sel LiF-ThF₄ (77-23 mol%) à 615°C.</i>	112
Figure 5.1 : <i>Extraction réductrice des actinides par mise en contact d'une phase métallique Bi-Li (1) avec le sel combustible LiF-ThF₄-AnF₃-LnF₃.</i>	117
Figure 5.2 : <i>Extraction réductrice des lanthanides par mise en contact d'une phase métallique Bi-Li (2) avec le sel combustible (1+y)LiF-ThF₄-LnF₃.</i>	118
Figure 5.3 : <i>Schéma de principe de la demi-régénération du sel combustible.</i>	120
Figure 5.4 : <i>Schéma de principe de la désextraction des actinides.</i>	121
Figure 5.5 : <i>Schéma de principe de la désextraction des actinides.</i>	122

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : <i>Composition de la monazite en fonction de sa localisation [2].</i>	22
Tableau 2.1 : <i>Calcul de $\log \Gamma_{M/Li}$ en fonction de la fraction molaire de LiF du sel fondu à 873 K</i>	51
Tableau 2.2 : <i>Valeurs de a_M, $\log \Gamma_{M/Li}$ et $\log \Gamma_{M/Th}$ pour un sel contenant 77,5 mol% de LiF, pour différents éléments à 873 K.</i>	52
Tableau 2.3 : <i>Paramètres utilisés pour le calcul de l'efficacité d'extraction de différents éléments entre le sel LiF-ThF₄ (77,5-22,5mol%) et une nappe de bismuth liquide à 873 K contenant Li ou Th. $\log \gamma(Li)=-4,08$ et $E^0(LiF/Li)=-5,52$ V/F₂.</i>	53
Tableau 3.1 : <i>Composition des différents sels fluorures utilisés et valeurs du potentiel mesuré.</i>	69
Tableau 3.2 : <i>Réactions électrochimiques (et réactions chimiques correspondantes) considérées pour le calcul thermodynamique du potentiel des espèces thorium en milieu LiCl-KCl à 500°C. Les potentiels sont donnés en V/(Cl₂/Cl⁻)</i>	74
Tableau 3.3 : <i>Bilan des différentes valeurs, déterminées par régression linéaire, permettant le calcul des coefficients de diffusion.</i>	83
Tableau 4.1 : <i>Quantités de courant, calculées à partir de i imposés, à différents échantillons de bismuth lors de l'électrolyse de LiCl-KCl (58,8-41,2) à 500°C. Bilan des analyses ICP-AES sur ces échantillons.</i>	96
Tableau 4.2 : <i>Récapitulatif des temps et températures de mises en contact entre différents échantillons de thorium métal et de bismuth liquide</i>	99
Tableau 4.3 : <i>Récapitulatif des données expérimentales (masse de bismuth et quantité de charge appliqué au système) et de l'analyses ICP-AES</i>	102
Tableau 4.4 : <i>Tableau récapitulatif des données nécessaires au calcul de $\log K$ à 500°C</i>	104
Tableau 4.5 : <i>Analyses ICP-AES du bismuth liquide après électrolyse à potentiel imposé.</i>	105
Tableau 4.6 : <i>Récapitulatif des paramètres expérimentaux utilisés lors des trois électro-réductions sur trois électrodes de bismuth en milieu LiCl-LiF (70-30 mol%) à 520 °C.</i>	109
Tableau 4.7 : <i>Tableau récapitulatif des analyses ICP-AES de la phase nappe métallique, après 24h de contact entre le bismuth et le sel.</i>	112

Introduction Générale

Les sels fondus sont des substances salines liquides à haute température. Ils sont connus notamment pour leur importante capacité de solvation, ainsi que pour leur grand domaine d'électro-activité. Ces caractéristiques en font des milieux de choix pour un certain nombre d'applications industrielles, comme en métallurgie dans la production et l'électro-raffinage de métaux réactifs tels que le sodium, le magnésium, et l'aluminium. Le raffinage de ces métaux est généralement effectué par électrolyse d'un sel fondu, respectivement NaCl, MgCl₂ et la cryolite (NaF-AlF₃). Certaines applications existent également dans le domaine de la chimie, par exemple en catalyse (oxydation de SO₂ en H₂SO₄ et chloration organique), et le traitement de fuel lourd. La capacité des sels fondus à dissoudre efficacement les terres rares, les actinides et les métaux réfractaires permet également d'envisager des procédés pyrochimiques de traitement et de purification de ce type de matériaux et également leur utilisation dans le domaine du nucléaire.

L'utilisation des sels fondus dans le domaine du nucléaire a débuté par le développement du programme de réacteurs à sels fondus. Ce programme s'est déroulé dans les années 60 et a été initié par le laboratoire américain d'Oak Ridge. Les propriétés physico-chimiques de certains sels fondus (les fluorures) ont été étudiées, et ont montré alors une très bonne compatibilité avec une application nucléaire [1]. En effet, le laboratoire d'Oak Ridge démontre que les sels fluorures ne se dénaturent pas sous l'effet des radiations. Par ailleurs, il n'y a pas de formation d'hydrogène possible et donc pas de risque d'explosion au sein du réacteur. De plus, l'absence de solvant organique implique le traitement du combustible usagé de ce type de concept élimine le risque d'incendie. Ces caractéristiques font du concept de réacteur à sels fondus un concept intrinsèquement sûr. Ce concept a été sélectionné par le forum Génération IV comme réacteur de génération IV.

En 2004, le programme concerté de recherche (PCR) du CNRS sur le réacteur à sels fondus est lancé dans le cadre du programme PACEN du CNRS (ANSF/PACEN). L'étude des sels à bases de fluorure de thorium et de fluorure d'uranium, financé par le PCR ANSF/PACEN, nécessite la création d'un laboratoire dont les zones sont contrôlées par un service de radioprotection. Un rapprochement entre les groupes Pyrochimie du LECA de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay aboutit à la mise en place d'un laboratoire de pyrochimie dans les murs de la radiochimie. Par la suite, en 2010, la majorité du groupe Pyrochimie intègre le groupe Radiochimie de l'IPNO.

C'est dans ce contexte que cette thèse s'est déroulée. Son objectif était l'étude de l'extraction réductrice, plus particulièrement son application à l'extraction des actinides et des lanthanides du combustible du réacteur à sels fondus. Une chronologie du développement de ce concept, ainsi que de sa sélection parmi les réacteurs de génération IV, est présentée dans le chapitre 1. Le concept retenu est un réacteur surgénérateur dont le processus de traitement du sel combustible est primordial. Le chapitre 2 aborde le procédé de retraitement envisagé et présente une étude analytique des étapes d'extraction des actinides et des lanthanides. La technique d'extraction réductrice repose sur la mise en contact de deux phases, l'une métallique, l'autre saline. La maîtrise de cette technique nécessite une bonne connaissance du comportement des phases salines mises en jeu, que l'on abordera dans le chapitre 3, ainsi qu'une méthode fiable de préparation de la nappe métallique. La mise au point de cette technique est présentée dans le chapitre 4.

Afin de développer un cycle d'extraction le plus efficient possible chimiquement et économiquement, il est nécessaire d'envisager un ensemble d'étapes permettant la régénération des différents phases intervenant au cours du cycle. Cette thématique est développée dans le chapitre 5.

Chapitre 1 :

Développement du concept de réacteurs à sels fondus

L'utilisation de sels fondus dans le nucléaire s'est développée ces cinquante dernières années, notamment dans le concept du réacteur à sels fondus. Ce chapitre décrit l'évolution de ce concept et son développement, depuis l'idée originale développée pour l'armée, jusqu'à son application civile. Son développement est décrit à travers les efforts de recherche des équipes américaines, avec la construction d'un démonstrateur et la conception d'un réacteur référence. Plus récemment, des équipes françaises ont fait évoluer ce concept qui est devenu l'actuel concept de Génération IV et qui fonctionne en spectre rapide.

I. Réacteurs à sels fondus exploitant le cycle ^{232}Th - ^{233}U

I.1. Utilisation d'un combustible liquide

Les réacteurs à sels fondus présentent l'originalité d'utiliser un combustible liquide. Il s'agit d'un mélange eutectique de sel, le plus souvent des fluorures. Leur température de fusion fixe la température de fonctionnement de ce type de réacteurs. De nombreux avantages en découlent mais cette propriété unique dans le monde du nucléaire implique une adaptation des outils théoriques et expérimentaux à cet état. Contrairement aux réacteurs classiques, cet état liquide rend possible le suivi et le contrôle en ligne de la composition du combustible, par ajout ou prélèvement du sel. Cela permet un ajustement en direct de la concentration en matière nucléaire, sans qu'il soit nécessaire d'arrêter le réacteur. Cela permet également de supprimer la réserve de réactivité. Une très bonne maîtrise de la balance neutronique et par conséquent de la réaction nucléaire est donc possible.

Dans ce type de réacteur, les produits de fission (PF) sont produits dans un liquide dont le potentiel impose le degré d'oxydation. Par conséquent, les PF formés sont stables soit sous forme fluorures (actinides mineurs, lanthanides) dissout dans le sel, soit sous formes gazeuses (xénon, radon) soit sous formes insolubles.

Ces réacteurs fonctionnent à pression atmosphérique, ce qui constitue le double avantage de réduire les contraintes sur les matériaux et élimine le risque de dissémination de gaz en cas de rupture de l'enceinte de confinement.

Du point de vue de la sûreté, l'utilisation d'un sel combustible liquide apporte plusieurs avantages qui en font des réacteurs intrinsèquement sûrs: les risques de fusion du cœur deviennent, de fait, non pertinents, et un drainage du combustible vers des réservoirs

refroidis et sécurisés est prévu afin de stopper rapidement le réacteur en cas d'incident. Dans les concepts MSFR et à neutrons rapides, les coefficients de contre réaction, de vide et Doppler sont largement négatifs, ce qui signifie qu'en cas d'incident, la réactivité du réacteur tend à diminuer.

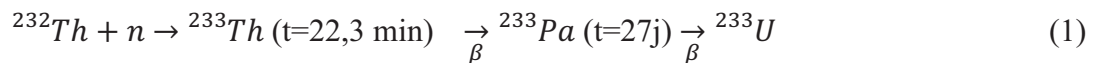
Ce type de réacteur comporte malheureusement certains inconvénients liés à l'état liquide du combustible. En effet, le double rôle combustible/caloporteur implique une circulation du sel combustible irradié vers des zones habituellement non irradiées (échangeur de chaleur).

Actuellement, l'effort de recherche est principalement porté par les laboratoires académiques. Le développement technologique et l'ingénierie nécessitent le soutien du secteur industriel. Soutien difficile à obtenir en raison du manque d'intérêt suscité par ce type de concept auprès des industriels du secteur.

1.2. Cycle de combustible thorium 232-uranium 233 (^{232}Th - ^{233}U)

L'utilisation du cycle de combustible ^{232}Th - ^{233}U permet l'exploitation des réserves de thorium actuellement stockées (hors mines) en France et dans le monde. Ce cycle met en jeu deux types d'élément :

- L'élément fissile, ^{233}U , capable de produire une quantité de neutrons supérieure à celle consommée,
- L'élément fertile, ^{232}Th , capable de produire un noyau fissile d' ^{233}U après capture d'un neutron. La réaction (1) décrit la chaîne d'étapes caractéristiques de ce cycle.

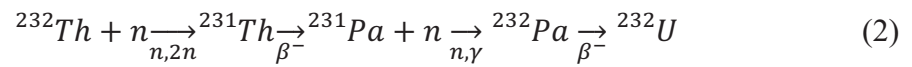


Le thorium naturel (^{232}Th) forme par capture neutronique le protactinium 233, dont la période est de 27 jours. Celui-ci décroît en uranium 233 qui est le noyau fissile du cycle.

Ce cycle possède certains avantages :

- La production par l' ^{233}U de 2,4 neutrons permet d'entretenir la réaction nucléaire, mais également, par l'intermédiaire du noyau fertile (réaction (1)), de produire un noyau fissile supplémentaire d' ^{233}U . Ce réacteur est donc surgénérateur,

- Le faible numéro atomique du noyau de départ (thorium 232) en comparaison du cycle Uranium (238) permet de produire moins d'actinides mineurs. En effet, six captures de neutrons supplémentaires sont nécessaires, dans le cas du thorium, pour produire le premier actinide mineur.
- La formation d'uranium 232, comme présentée par les réactions (2) et (3), est un des « avantages » de ce cycle de combustible. Cet élément radioactif, de période 68,9 années, est très facilement détectable grâce à l'un de ses descendants radioactifs, le thallium 208. Ce dernier est un émetteur de rayonnement gamma fortement énergétique (2,6 MeV). A cause des difficultés de manipulation d'un tel isotope et à l'impossibilité de le séparer du fissile uranium 233, cet élément permet une forte limitation de la prolifération. Le sel combustible ne nécessitant pas de manipulation particulière, la dangerosité, d'un point de vue radiotoxique, de cet élément est relativement limitée, mais nécessite une attention particulière (sécurité des opérateurs dans l'enceinte de l'installation) qui complique la sécurité et le dimensionnement des installations.



L'uranium 232 est produit par deux mécanismes. Le mécanisme principal, réaction (2), découle d'une capture neutronique sur le thorium 232 aboutissant à la formation de protactinium 231. C'est la capture d'un neutron par ce protactinium qui mène à la formation de l'uranium 232. Le second mécanisme, réaction (3), correspond à une capture de neutron par l'uranium 233, donnant de l'uranium 232 et une émission de deux neutrons. Ce mécanisme est nettement moins favorable que le premier.

La principale difficulté liée au cycle Th/U est le fait que l'uranium 233 n'existe pas à l'état naturel, et ne peut donc pas être utilisé pour le démarrage du réacteur. Pour cela l'utilisation d'un fissile tel que l'uranium 235 ou le plutonium 239, au moins pour les premiers réacteurs, est nécessaire. L'uranium 233 est par la suite produit directement au cœur de ces réacteurs.

1.3. Ressources en thorium 232

L'utilisation du thorium dans un réacteur nucléaire est liée à la disponibilité de cet élément. Or, le thorium est quatre à cinq fois plus abondant que l'uranium dans la croûte terrestre. Mais, contrairement à l'uranium, le minerai est très faiblement concentré en thorium, ce qui rend difficile son exploitation minière. Le thorium est présent dans la thorite, la thorianite, qui sont des minéraux rares, et surtout dans la monazite. Cette dernière est principalement exploitée pour la production des terres rares. Sa composition est décrite dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Composition de la monazite en fonction de sa localisation (en pourcentage massique) [2].

Pays	ThO ₂	U ₃ O ₈	(Ln) ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Autres oxydes
Inde	8,88	0,35	59,37	(28,46)	27,03	0,32	0,36	1	
Brésil	6,5	0,17	59,2	(26,8)	26	0,51	1,75	2,2	
USA (Floride)	3,1	0,47	40,7		19,3	4,47		8,3	
Afrique du Sud	5,9	0,12	46,41	(24,9)	27	4,5	0,42	3,3	
Malaisie	8,75	0,41	46,2	(23,2)	20		2,2	6,7	
Corée	5,47	0,34	65	24,7		0,35	0,19	4,08	
Italie	11,34	15,64	35,24		31,02				6,76
Sri Lanka	14,32	0,1	53,51		26,84				5,03

La production de thorium est intimement liée à celle des terres rares. En effet, le procédé d'extraction et de raffinement de ces métaux produit de grandes quantités de thorium. A l'heure actuelle, la faible demande en thorium fait de cet élément un déchet de l'industrie des terres rares, et est donc stocké en attente d'une éventuelle valorisation. Plusieurs milliers de tonnes de thorium sont actuellement stockés en France (6 200 tonnes), aux Etats-Unis (3 000 tonnes), en Inde (30 000 tonnes), ainsi qu'en Chine (quantité non accessible).

Un réacteur à sels fondus de génération IV consomme 46 tonnes de thorium pour sa mise en route, puis une tonne de thorium par an et par GW produit. Si nous considérons un parc

nucléaire comme celui de la France avec 63,36 GWe installés, c'est-à-dire environ 43 réacteurs à sels fondus, les 6200 tonnes de thorium Français représentent 67 ans de production électrique. Si nous considérons la totalité du stock mondial connu, 39 200 tonnes, cela représente plus de 587 ans de production électrique. L'avantage le plus important de ce cycle thorium-uranium réside dans cette réserve de thorium existante.

II. De l'origine des réacteurs à sels fondus au concept de référence américain, le MSBR

II.1. Réacteur A.R.E. (Aircraft Reactor Experiment)

Dans le cadre du programme de recherche américain sur la propulsion nucléaire des avions militaires (Aircraft Nuclear Propulsion Program), le laboratoire national d'Oak Ridge (ORNL) a été amené à concevoir et construire, dès 1950, les premiers réacteurs à sels fondus, le A.R.E.[3]. Ce réacteur de 2,5 MWth, présenté sur la figure 1.1, utilise un combustible constitué d'un mélange de fluorures de sodium, de zirconium et d'uranium ($\text{NaF-ZrF}_4\text{-UF}_4$). Ce sel circule dans des tubes d'inconel, situés autour d'un bloc modérateur d'oxyde de béryllium dont le refroidissement est assuré par circulation de sodium. Dans ce réacteur, le sel atteint une température en fonctionnement de 850°C.

Ce prototype a fonctionné plusieurs centaines d'heures et a montré la remarquable stabilité des fluorures en environnement irradiant. Le projet fut abandonné en 1957, l'utilisation de ce type de réacteur se révélant difficile dans le cadre de la conception d'un avion nucléaire. Néanmoins, ce prototype a mis en évidence le potentiel du réacteur à sels fondus pour la production d'électricité.

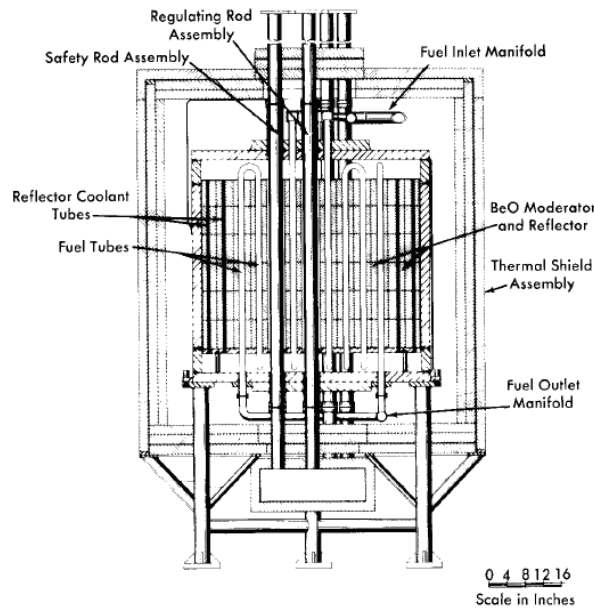


Figure 1.1 : Schéma du cœur du prototype A.R.E. [4].

II.2. Réacteur expérimental MSRE (Molten Salt Reactor Experiment)

Dès 1960, suite au succès du réacteur A.R.E., l'ORNL projette la construction d'un réacteur à sels fondus de plus grande puissance (8 MWth) [5]. L'objectif est alors de développer et construire un réacteur permettant de démontrer la viabilité du concept sels fondus dans le cadre de la production d'électricité domestique. Le réacteur doit être sûr, fiable et viable.

Le cœur du réacteur, présenté sur la figure 1.2, contient le sel combustible composé d'un mélange de fluorures de lithium, de béryllium, de zirconium et d'uranium ($\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ZrF}_4-\text{UF}_4$ (65-29,1-5-0,9 mol%)). Afin de limiter la production de tritium, très mobile sous forme gazeux et pouvant migrer dans les matériaux de structure, le lithium utilisé est du ^7Li . Des barres de contrôles constituées de cylindres de $\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ encapsulés dans de l'Inconel sont également présentes ainsi que le modérateur en graphite, le réacteur fonctionnant en spectre de neutrons thermiques. Les matériaux de structure en contact avec le sel sont composés d'hastelloy N (68% Ni, 17% Mo, 7% Cr, 5% Fe). L'ensemble atteint une température moyenne de 650 °C en fonctionnement [5].

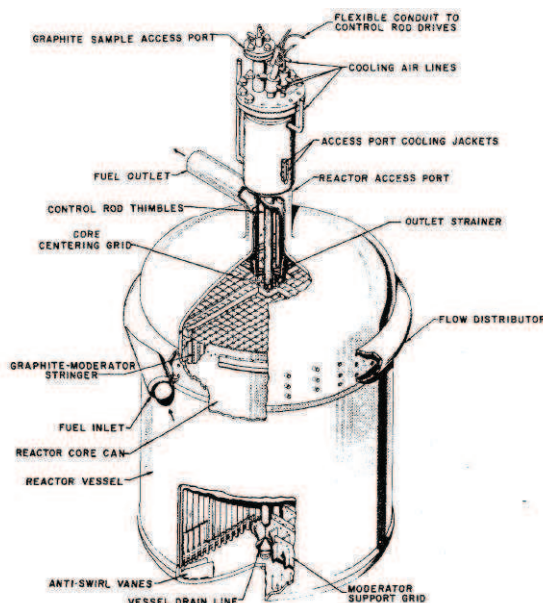


Figure 1.2 : Schéma du cœur du MSRE [5].

La circulation du combustible s'effectue du cœur en graphite, vers les échangeurs thermiques afin de transférer la chaleur à un sel caloporteur secondaire constitué d'un mélange de fluorures de lithium et de béryllium (LiF-BeF_2 (66-34 mol%)).

Pendant l'exploitation de ce réacteur, trois compositions de combustible ont été testées :

- De 1965 à 1968, le réacteur est chargé d'uranium enrichi, ^{235}U . Dans cette configuration, l'installation fut critique pendant 11 515 heures,
- A partir de 1968 et pendant 15 mois, l'uranium 233 est utilisé comme matière fissile. C'est la première fois de l'histoire que cet isotope fissile est utilisé en fonctionnement critique. Le réacteur a fonctionné pendant 3 910 heures,
- En 1969, durant quelques mois, du plutonium 239 est ajouté à l'uranium 233.

Ces deux dernières périodes furent également l'occasion, pour l'ORNL, de tester deux des étapes du retraitement : l'élimination des produits de fission gazeux par bullage d'hélium dans le sel, ainsi que l'extraction d'une partie des actinides, et notamment de l'uranium, par fluoration. Ces deux procédés, ainsi que leur mise en œuvre, seront décrits dans le chapitre consacré au traitement du combustible (Chapitre 2).

Cette expérimentation a permis aux chercheurs américains de tester la faisabilité d'un réacteur à sels fondus, ainsi que de mettre à l'épreuve une partie des infrastructures nécessaires au bon fonctionnement de ce type d'installation. Ainsi, les pompes, les systèmes de retraitement (gaz et uranium), les échangeurs de chaleurs, etc., furent testés de manière satisfaisante durant les 15 425 heures de criticité du réacteur.

La viabilité du concept sels fondus étant démontrée, l'ORNL débute l'étude d'un réacteur de puissance (1 000 MWe) sur les bases du MSRE, en y ajoutant le potentiel surgénérateur, délaissé dans les concepts précédents par soucis de simplification.

II.3. Réacteurs à sels fondus surgénérateur MSBR [6]

Après les succès des réacteurs ARE et MSRE, les chercheurs américains se lancent, en 1969, dans la conception d'un réacteur à sels fondus surgénérateur de 1 000 MWe, le MSBR. Ce dernier s'inspire des retours d'expérience des réacteurs expérimentaux ARE et MSRE et est axé sur plusieurs principes :

- L'inventaire de matière radioactive doit être le plus faible possible, ceci implique la conception d'un réacteur à forte densité de puissance, et donc contenant un volume réduit de sel en circulation,
- Le réacteur se doit d'être constructible à partir des technologies, des matériaux, et des techniques existants au moment de sa conception.

Contrairement au MSRE, ce concept introduit la notion de surgénération et utilise donc le cycle $^{233}\text{U}/^{232}\text{Th}$. Les chercheurs américains conservent un sel combustible de type fluorure dont la stabilité a été validée par le MSRE. Sa composition définitive est un compromis entre plusieurs paramètres, neutroniques et physico-chimiques. De bonnes performances sont attendues avec une concentration en élément fertile, le thorium 232, de 12 mol%. La concentration en élément fissile, l'uranium 233, est fixée à 0,3 mol%, minimum nécessaire pour atteindre la criticité. La proportion des deux derniers composants, le fluorure de lithium et le fluorure de béryllium, influe sur les propriétés physico-chimique du combustible, telles que la viscosité et la température de liquidus.

Le réacteur, exploitant le spectre de neutron thermique, nécessite l'utilisation d'un modérateur (figure 1.3). Le graphite, compatible avec les fluorures fondus, est préconisé dans le concept

MSBR en tant que modérateur et réflecteur. L'utilisation de ce matériau est un des points pénalisants de ce concept puisque ce dernier souffre des radiations. Sa durée de vie est inversement proportionnelle à la densité de puissance du réacteur. Le MSBR étant conçu pour atteindre une densité de puissance de 22,2 kW/L, la durée de vie du graphite modérateur est de 4 ans [7]. Une intervention à « cœur ouvert » est donc nécessaire.

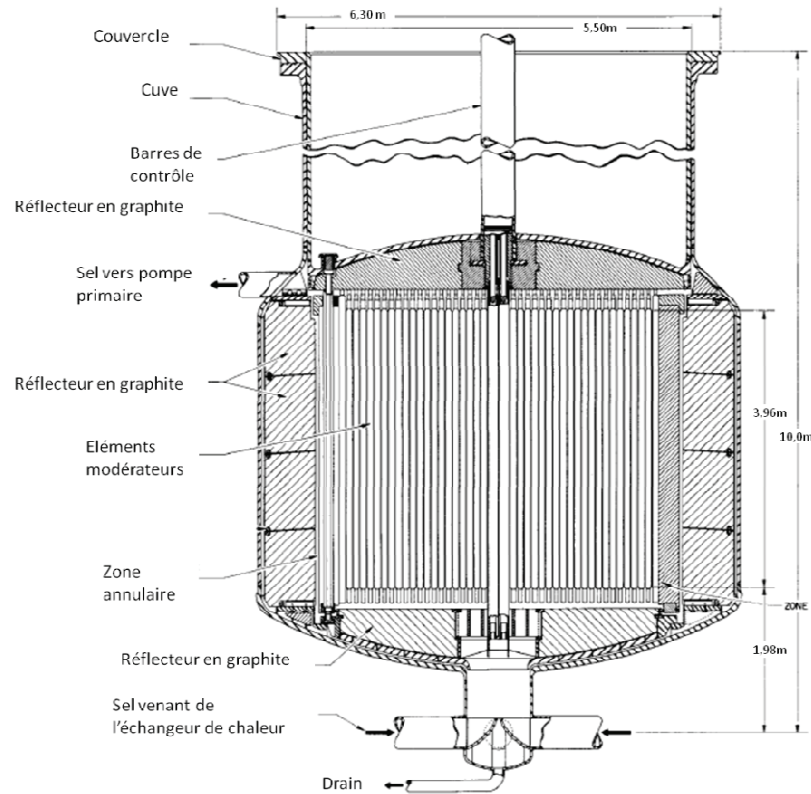


Figure 1.3 : Schéma du cœur du MSBR [8].

Le combustible circule, grâce à des pompes inspirées du MSRE, du cœur vers un échangeur thermique où la chaleur est transférée à un sel secondaire caloporteur constitué, pour des raisons de sécurité et de coût, par le mélange NaF-NaBF_4 . Il est, de plus, choisi pour n'être réactif ni avec l'eau ni avec le sel combustible. Ce fluide sert de vecteur de transfert de chaleur entre le combustible et l'eau du circuit de vapeur.

Des réservoirs de stockage sont prévus, en partie basse du réacteur, pour ces deux sels. Le circuit de drainage est fermé par un bouchon de sel cristallisé. Le maintien de celui-ci en phase solide est assuré par une réfrigération forcée de la canalisation du circuit de drainage. En cas de coupure électrique, la température du sel augmente et le bouchon de sel fond,

entraînant le drainage du sel combustible dans plusieurs réservoirs afin d'arrêter la réaction en chaîne.

Lors de cet éventuel stockage, un système de refroidissement du sel par circulation du caloporteur secondaire NaF-NaBF₄ est utilisé afin d'évacuer la chaleur produite par l'activité des produits de fissions dissous dans le combustible.

Enfin, le maintien du ratio de surgénération nécessite de conserver de très faibles concentrations en protactinium, en xénon et en lanthanides dans les régions de forts flux neutroniques. De ce fait, des systèmes de retraitement en line et en batch sont inévitables, et par conséquent intégrés à la conception du réacteur. Ils participent également à la limitation de l'inventaire en stockage et en transport car ils sont situés dans l'enceinte du générateur [9][10].

Le concept MSBR comporte plusieurs défauts dont les plus problématiques sont :

- La durée de vie limitée du modérateur en graphite, 4 ans [7], implique un arrêt et une intervention régulière au cœur du réacteur, mais également la conception d'un système permettant un remplacement. Il est donc nécessaire de complexifier le réacteur, impliquant une augmentation du coût de construction et d'entretien. De plus, les déchets composés de graphite irradié ainsi produits sont difficiles à traiter,
- Afin de maintenir la surgénération, l'extraction du protactinium doit se faire sur des cycles de 3 à 5 jours, celle des lanthanides sur des cycles de 50 jours [9]. Finalement, un cycle de 10 jours est retenu. Le MSBR utilisant 42 500 L de combustible, il est nécessaire de retraiter 4 000 L de sel par. Le retraitement journalier d'un tel volume paraît extrêmement difficile,

Le programme de recherche porté par l'ORNL fût arrêté, pour diverses raisons, en 1976 mais ce concept de réacteur simple fluide (« single-fluid ») devint la référence de la filière sels fondus.

III. Le réacteur rapide à sels fondus, MSFR

Dans les années 90, le concept de réacteur à sels fondus est réexaminé avec comme objectif l'incinération des déchets nucléaires. Les équipes françaises sont alors impliquées

dans les projets TASSE [11] pour le CEA et AMSTER [12] pour EDF. Finalement, le CNRS s'impliquera dès 1997 dans le projet TIER-1 [13]. Mais ce n'est qu'en 1997 que le MSBR est réévalué par les équipes de Grenoble. Cette étude aboutit à deux conclusions : tout d'abord, son coefficient de température est globalement positif, le réacteur est donc intrinsèquement instable. Ensuite, le schéma de traitement du sel présente des volumes d'effluents variables dans le temps. Sa faisabilité avec un très haut débit est donc remise en question sur le plan technique.

En 2001, sous l'impulsion du département de l'énergie (DOE) américain, un forum international centré sur la recherche et le développement des réacteurs nucléaires du futur a été créé. Ce forum réunit dix pays, dont la France. L'objectif du G.I.F. (Generation IV International Forum) était de sélectionner différents concepts de réacteurs nucléaires de nouvelle génération. Ce forum permet un partage des avancées scientifiques et techniques sur ces concepts. Les réacteurs de génération IV partagent un certain nombre de caractéristiques, qui sont autant réponses aux recommandations du forum :

- Ils doivent recycler le combustible afin de valoriser les matières fissiles (uranium, plutonium) et fertiles (thorium) et minimiser la production de déchets de haute activité (actinides mineurs). L'utilisation d'un cycle de traitement fermé est donc nécessaire.
- Le niveau de sûreté doit être supérieur à celui des anciennes générations, tout en garantissant la meilleure compétitivité économique possible et une résistance à la prolifération.

Six concepts furent sélectionnés, répondant aux recommandations du consortium :

- VHTR : réacteur à très haute température (Very High Temperature Reactor),
- SCWR : réacteur à eau supercritique (Supercritical Water-Cooled Reactor),
- GFR : réacteur à neutrons rapides à caloporteur hélium (Gas-cooled Fast Reactor)
- SFR : réacteur à neutrons rapides à caloporteur sodium (Sodium-cooled Fast reactor),
- LFR : réacteur à neutrons rapides à caloporteur plomb alliage de plomb (Lead-cooled Fast Reactor)
- **MSR** (ou RSF): réacteur à sels fondus (Molten Salt Reactor).

C'est dans ce cadre qu'en 2004 le programme national pour l'Aval du Cycle de l'Energie Nucléaire (PACEN) du CNRS a permis de rassembler une communauté scientifique pluridisciplinaire (neutronique, thermo-hydraulique, physico-chimie, procédés, chimie des

matériaux) pour travailler sur le RSF. Dans un premier temps, le concept RSF considéré est le concept américain MSBR. Cependant, dès 2005, une version innovante de ce type de réacteur a été développée. Celle-ci est aujourd'hui devenue le réacteur à sel fondu de génération IV, il s'agit du MSFR (Molten Salt Fast Reactor) [14]-[16].

Ce concept innovant [17]-[20] abandonne les neutrons thermiques au profit de neutrons rapides. Ce choix est motivé par l'amélioration de la sécurité intrinsèque du réacteur, le coefficient de température étant meilleur dans cette configuration. Cela implique également la suppression des éléments modérateurs, le graphite et le béryllium. L'élimination du béryllium permet également de réduire la quantité de tritium produit lors de la réaction nucléaire. En effet, dans un sel contenant BeF_2 , le lithium 6, qui est à l'origine de la production de tritium, est produit par une réaction (n, α) avec le béryllium 9.

Le cœur de ce réacteur, présenté sur la figure 1.4, contient le sel combustible composé d'un mélange de fluorures fondus ($\text{LiF}(77,5 \text{ mol}\%)-\text{ThF}_4\text{-UF}_4$), qui circule vers les échangeurs thermiques. Les 18 m^3 de combustible prévus se répartissent dans le réacteur, une moitié dans le cœur, l'autre dans les canalisations et échangeurs thermiques. Afin d'assurer le caractère surgénérateur du MSFR, une couverture fertile, composée du mélange LiF-ThF_4 (77-23 mol%), est disposée autour du cœur. Cette couverture occupe un volume de $7,3 \text{ m}^3$.

Le traitement du sel combustible du MSFR est partiellement inspiré de celui du MSBR, avec notamment le système de bullage d'hélium. Comme le montre la figure 1.4, ce système d'extraction des produits de fissions gazeux et de certains métaux nobles est conçu pour fonctionner au sein du cœur, le séparateur sel/gaz étant situé au sommet de ce dernier. Le reste du traitement s'effectue par batch. Il permet la récupération des actinides mineurs et de l'uranium, qui seront redirigés vers le cœur où ils seront brûlés. Les lanthanides sont, quant à eux, définitivement évacués du sel combustible, vitrifiés, puis mis en stockage. Pour que ce réacteur soit surgénérateur, avec un temps de doublement de l'inventaire fissile de 56 ans (soit 95 kg d'uranium produit par an), 40 L de sel doivent être retraités par jour, ce qui est très inférieur au 4 000L/jour du MSBR.

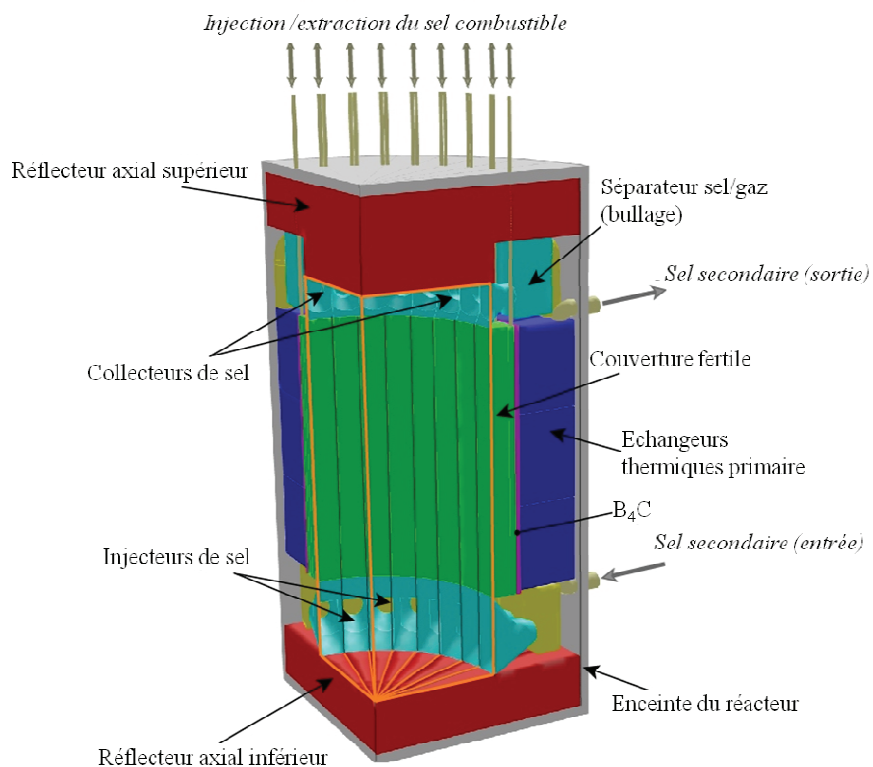


Figure 1.4 : Schéma du cœur du réacteur rapide sel fondu MSFR

Conclusion

Le développement du réacteur MSFR, est l'aboutissement de plusieurs études et de développements, principalement portés par les projets ARE, MSRE et MSBR de l'ORNL. Ce concept de RSF rapide est celui actuellement retenu par le GIF.

L'évolution de ce concept est aujourd'hui portée par les équipes Françaises, dans le cadre de l'ancien PACEN et du futur programme NEEDS, et par les équipes Européennes, notamment dans le cadre du programme Européen EVOL.

Chapitre 2 :

Cycle de retraitement du réacteur MSFR

Etude analytique de l'extraction des actinides et des lanthanides

Afin de maintenir la propriété de surgénération de ce réacteur, et éviter la précipitation de certains produits de fissions, le traitement du sel combustible est primordial. Ce chapitre décrit les différentes étapes du traitement, et présente un modèle pour le calcul de l'efficacité d'une des étapes considérées, l'extraction réductrice.

I. Traitement du combustible du réacteur rapide à sels fondus MSFR

Dans un réacteur à sels fondus, l'état liquide du combustible permet de développer des systèmes de retraitement intégrés au réacteur. De tels systèmes sont conçus afin de répondre à plusieurs objectifs qui sont :

- La récupération de l'uranium, matière fissile utilisée pour le fonctionnement du MSFR et pour le démarrage d'autres réacteurs,
- La récupération des actinides mineurs. Ces éléments sont maintenus dans le cycle du réacteur, l'objectif étant de les brûler dans le cœur du réacteur et de ne pas les mettre en stockage.
- L'extraction des produits de fissions dont la faible solubilité dans le sel combustible est le problème majeur.

Dans les concepts MSBR et MSFR, le retraitement se décompose en deux parties :

- Un système de traitement en ligne, qui permet l'évacuation des produits de fissions gazeux, de leurs descendants (Ba, Sr...) et d'une fraction des métaux nobles,
- Un système de traitement par batch qui permet la récupération de l'uranium et des actinides mineurs, ainsi que l'extraction des produits de fissions, en particulier des lanthanides, du sel combustible.

La principale différence entre le MSBR et le MSFR réside dans la conception d'un système dont le bilan en termes de produits et de réactifs (en particulier le Li) est nul. En effet, la conception du traitement du combustible de ce réacteur intègre la régénération des différentes phases liquides impliquées. En l'occurrence, il sera montré que dans le cas du MSFR, le bilan global du traitement est donné par la réaction :



Le schéma de traitement du combustible du concept MSFR [20], présenté figure 2.1., s'inspire des développements du MSBR en reprenant les techniques de retraitement en ligne, bullage d'hélium, et les procédés de récupération des actinides, plus particulièrement la fluoration.

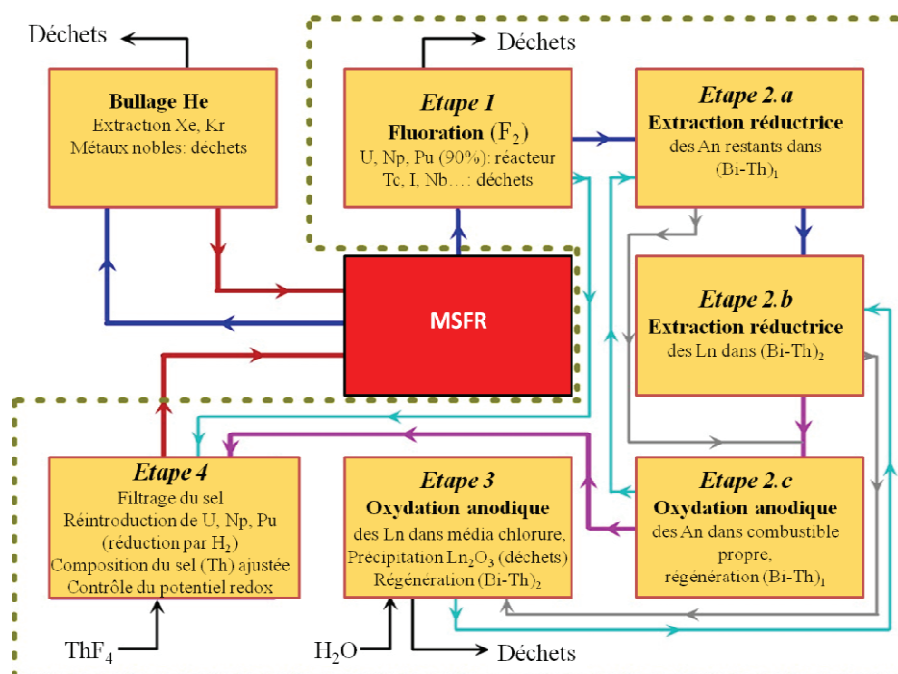


Figure 2.1 : Schéma de retraitement du réacteur rapide à sel fondu (MSFR)

I.1. Retraitement en Ligne : Bullage d'hélium

L'un des objectifs de cette étape de traitement est le retrait du xénon 135 du cœur du réacteur. Le xénon présente en effet une grande section efficace d'absorption, les neutrons qu'il capture ne sont plus disponibles pour la réaction nucléaire, il est donc nécessaire de l'extraire du cœur du réacteur. Le xénon 135 provient de la fission de l'uranium ou de la désintégration β de certains produits de fission tels que le tellure 135 et l'iode 135. A cause de son importante pression partielle à faible concentration et de sa faible solubilité dans le sel combustible, le xénon s'évacue du sel grâce à n'importe quelle surface libre disponible.

Dans le cas du concept MSBR, la présence d'un modérateur graphite rend indispensable un système pour extraire ce gaz. En effet, le xénon se fixe sur le graphite, limitant ainsi l'efficacité des méthodes « naturelles » d'extraction de cet élément. Ces problèmes ont conduit les chercheurs d'Oak Ridge à développer un système d'extraction du xénon par bullage d'hélium. Le gaz vecteur est injecté dans le sel primaire [21]. Il circule dans le sel,

entraînant le xénon 135. Le gaz est ensuite récupéré grâce à un séparateur centrifuge [22] puis stocké dans des réservoirs de décroissance. Le principe de ce procédé, avant d'être optimisé dans le cadre de la conception du MSBR, fut testé avec le concept MSRE. Les résultats obtenus mettent en avant de fortes concentrations de ^{99}Mo , ^{132}Te , ^{95}Nb , ^{103}Ru et ^{106}Ru , ainsi que de ^{89}Sr et ^{140}Ba (dont les précurseurs sont ^{93}Kr et ^{135}Xe) [23] dans les réservoirs de décroissance. Dans le sel combustible, ces particules sont présentes sous forme métallique (excepté Sr et Ba formés par décroissance du Xe et Kr). L'injection d'hélium permet donc leur entraînement dans des réservoirs de décroissance. Ce phénomène est expliqué par leur faible mouillabilité avec le sel. Les bulles d'hélium s'adsorbent sur ces particules métalliques lesquelles sont extraites par flottation.

1.2. Retraitement par batch

Une partie du sel combustible est prélevée quotidiennement afin d'être traitée dans une unité de traitement dédiée. Il s'agit d'un traitement dit par « batch ». L'objectif de ce traitement est de récupérer l'uranium et de séparer les actinides mineurs des produits de fissions. Dans les concepts MSBR et MSFR, les actinides sont réinjectés dans le sel combustible afin d'être brûlés par la réaction nucléaire. Les produits de fission doivent être éliminés afin de garder un fonctionnement optimal.

Dans ces deux concepts réacteurs, les procédés d'extraction et de séparation sont des procédés chimiques basés sur les propriétés acido-basiques et/ou d'oxydo-réduction des solutés dans le sel combustible.

1.2.a. Etape 1 : Fluoration

L'étape de fluoration, commune aux concepts MSBR et MSFR, fut développée et testée par l'ORNL pendant l'expérience MSRE, afin de récupérer l'inventaire d'uranium.

Le fluor, F_2 , est un oxydant puissant qui va oxyder à leur degré d'oxydation maximum tous les éléments dissous dans le sel, suivant la réaction (2).



Certains des ces éléments, U, Np, I, Te, Ru, Rb, etc..., forment après oxydation des molécules gazeuses. Le gaz formé est naturellement séparé du sel fondu et adsorbé sur différents pièges de fluorure de sodium. Le processus d'adsorption/désorption de ces éléments dans ces pièges est dépendant de la température. Une désorption sélective de UF_6 , NpF_6 et PuF_6 (obtenu dans certaines conditions [24]) est possible, ce qui permet la séparation entre actinides et produits de fission. Ces éléments sont ensuite réduits par l'action du dihydrogène, réaction (3), et réintroduit dans le sel combustible.



Ce procédé permet l'extraction et la récupération de 99 % de l'uranium.

Après cette première étape de traitement, le sel issu du réacteur contient toujours des actinides et certains produits de fission tels que les lanthanides.

1.2.b. Extraction du protactinium

Le MSBR exploite le spectre de neutrons thermiques et est surgénérateur. Le ^{233}Pa est un élément intermédiaire entre le ^{232}Th et l' ^{233}U . En spectre thermique, la section efficace d'absorption du ^{233}Pa est suffisamment importante pour impacter la balance neutronique du réacteur. Il est donc nécessaire de l'extraire très rapidement du combustible. Les équipes d'Oak Ridge ont déterminé que pour être surgénérateur, un cycle d'extraction de 3 à 5 jours était nécessaire, ce qui représente un volume de 8 000L de sel à traiter chaque jour uniquement pour l'extraction du protactinium.

Dans le cas du MSFR, les neutrons sont rapides, la section de capture du ^{233}Pa est plus petite, son temps de décroissance est donc moins problématique et le retraitement accéléré n'est alors plus une nécessité. Par contre, le traitement permet d'isoler le ^{233}Pa afin de le laisser décroître en uranium dans des cuves de décroissance. Deux possibilités sont ici envisagées :

- Stocker en réservoir de décroissance durant les 3 mois nécessaires à la décroissance du Pa, puis, par fluoration, récupérer l'uranium et le réinjecter dans le cœur ou le stocker. Le problème posé par cette solution est l'accroissement de l'inventaire en matière.

- Récupérer le Pa de la couverture fertile par extraction réductrice en même temps que les actinides mineurs [25][26].

L'extraction réductrice est basée sur la mise en contact du sel combustible avec une nappe métallique de bismuth contenant un élément réducteur. Dans le cadre du MSBR le thorium était utilisé comme tel. Le protactinium, probablement dissous sous forme PaF_4 dans le sel à traiter, réagit avec le thorium contenu dans le bismuth, équation (4), donnant du Pa sous forme métallique qui s'allie avec le bismuth.



Ce procédé d'extraction mettant en jeu une nappe métallique et le sel à traiter est également utilisé dans les étapes de récupération des lanthanides et des actinides.

II. Extraction réductrice des actinides et des lanthanides, étapes 2a et b

Après la fluoration, le sel combustible à traiter contient à la fois actinides mineurs et lanthanides. Afin d'extraire les lanthanides, déchets de la réaction nucléaire, il est nécessaire dans une première étape d'extraire les actinides. En effet, les propriétés redox de ces éléments montrent que les lanthanides ne peuvent être extraits sans extraire les actinides. Une co-extraction suivie d'une désextraction sélective aurait pu être envisagée. Cependant, pour réduire le risque de retrouver des actinides dans les déchets, il nous a semblé préférable de séparer les deux types d'éléments dès la phase d'extraction. De plus, ce choix multiplie les options disponibles sur la composition des différentes phases.

Le traitement du combustible dans le concept MSFR s'appuie sur une même technique pour la récupération des actinides, figure 2.1 étape 2.a, et pour l'extraction des lanthanides, figure 2.1 étape 2.b. La figure 2.2 décrit de façon plus détaillée le procédé d'extraction des actinides et des lanthanides. Dans la première étape, les actinides doivent être extraits sélectivement et quantitativement du sel combustible, en vue de leur réinjection future dans le cœur du réacteur. Dans la seconde étape, les lanthanides sont extraits quantitativement afin de les extraire au maximum du sel combustible.

Dans les deux cas, la technique préconisée est l'extraction réductrice.

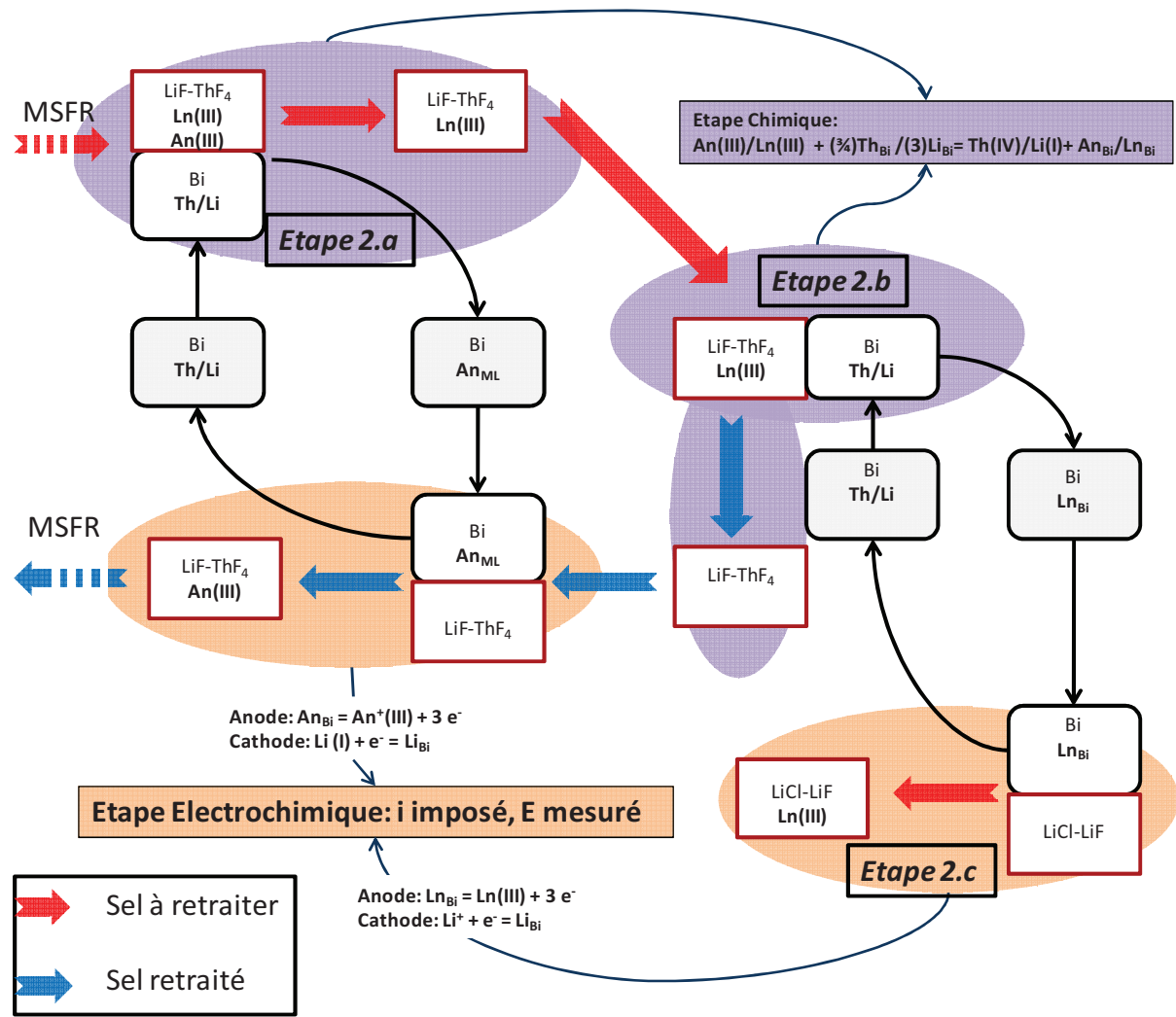


Figure 2.2 : Schéma de principe du retraitement des actinides et des lanthanides du réacteur MSFR.

II.2. Principe de l'extraction réductrice

L'extraction réductrice d'un élément M consiste à mettre en contact le sel à traiter et une phase métallique liquide, ML, contenant un élément réducteur, comme présenté sur la figure 2.3.

La réaction d'oxydo-réduction se produisant au contact des deux phases, fluorures fondus et métal liquide, est décrite par la réaction (5) et met en jeu le réducteur R.



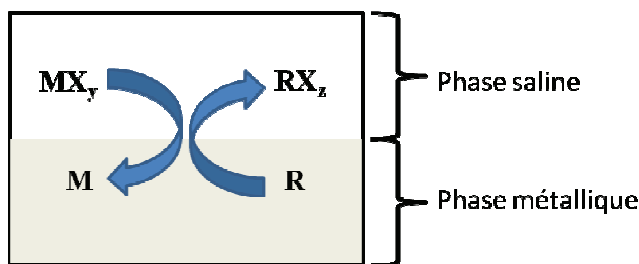


Figure 2.3 : Schéma de principe de l'extraction réductrice d'un élément M , d'une phase saline vers une phase métallique contenant le réducteur R .

La constante d'équilibre régissant cette réaction est définie par la relation (6).

$$K(R) = \frac{a(RF_x)^{z/x} a(M)}{a(R)^{z/x} a(MF_z)} \quad (6)$$

Dans la relation (6), les termes $a(X)$ représentent les activités des différents composés impliqués dans la réaction (5). MF_z et RF_x sont dans les états d'oxydation respectives (z) et (x) et solubilisés dans le sel combustible fondu. M et R sont dans leur état métallique, solubilisés dans le métal liquide.

Dans le cadre du procédé de retraitement du MSFR, le métal solvant retenu est le bismuth. Il s'agit d'un métal ne réagissant pas avec les constituants du sel combustible mais capable de dissoudre le lithium, l'uranium, le thorium, les actinides mineurs et les terres rares sous leur forme métallique. Son domaine de stabilité à l'état liquide est compris entre 271 °C et 1477 °C, et sa pression de vapeur saturante est négligeable dans le domaine de fonctionnement du réacteur (600-750 °C). A notre connaissance, il n'est pas miscible en sels fondus chlorures et fluorures (dont le sel combustible). De plus, les terres rares forment des solutions très stables [27] dans les métaux fondus tels que le bismuth. Ces propriétés en font un très bon candidat pour les procédés d'extraction réductrice.

L'extraction réductrice dépend de deux facteurs :

- La différence de potentiel entre les deux systèmes redox RF_x/R et MF_z/M ,
- La solvation des différentes espèces dans le sel fondu et dans le solvant métallique liquide.

II.3. Extraction des actinides, étape 2.a

L'étape de fluoration permet la récupération des actinides tels que U, Np et en grande partie du Pu. Néanmoins, le sel contient encore certains actinides : l'américium, le curium et environ 10 % de plutonium. Une étude électrochimique préliminaire montre que l'extraction réductrice est plus favorable vis-à-vis des actinides que des lanthanides. Par conséquent, une première extraction est réalisée dans le but de séparer les actinides des lanthanides. C'est pourquoi seuls les actinides sont extraits dans la nappe de métal liquide, les lanthanides restant solubilisés dans le sel combustible. La récupération des actinides mineurs est effectuée par extraction réductrice entre le sel, contenant les produits de fissions et les produits à extraire ($\text{LiF-ThF}_4\text{-AnF}_3\text{-LnF}_3$) et une phase de bismuth liquide contenant un élément réducteur. La réaction (7) décrit le processus :



Cette étape permet l'extraction des actinides uniquement. Les conditions opératoires choisies doivent être telles que l'extraction soit sélective (vis-à-vis des lanthanides) et quantitative (pour les actinides).

II.4. Extraction des lanthanides, étape 2.b

Après extraction des actinides, la composition du sel évolue en un mélange $\text{LiF-ThF}_4\text{-LnF}_3$. La même technique d'extraction réductrice est utilisée pour extraire ensuite les lanthanides. Une seconde nappe métallique de Bi-R est mise au contact du sel. Les réactions d'oxydoréduction sont :



Cette étape doit être quantitative. Ensuite, le sel propre est introduit dans le cœur après lui avoir injecté les actinides extraits précédemment.

II.5. Etape 2.c : desextraction des actinides

Après leur extraction sous forme métallique dans la nappe de métal, les actinides doivent être réintroduits dans le sel combustible propre. La méthode choisie est l'électrolyse, car ce procédé permet simultanément au niveau cathodique de régénérer l'élément réducteur

consommé au cours de l'extraction. La nature de l'élément réducteur dépend de la composition du sel combustible. Dans le cas du MSFR, les éléments réducteurs potentiels sont Li et Th.

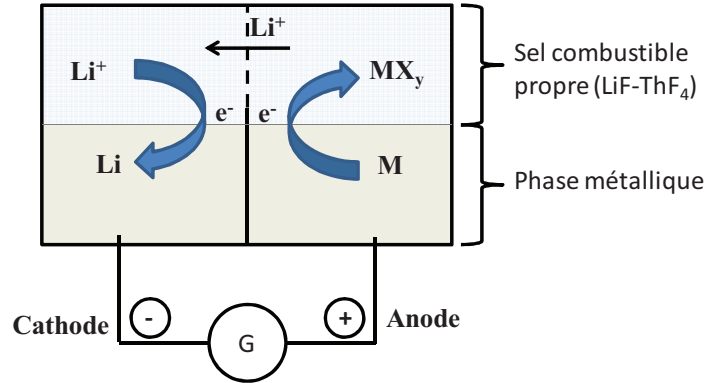


Figure 2.4 : Schéma de principe de la desextraction par oxydation anodique d'un élément M, d'une phase saline vers une phase métallique.

Contrairement à l'extraction, la desextraction est un processus électrochimique (figure 2.4). Un potentiel est appliqué au métal liquide afin de réaliser l'oxydation des métaux dissous dans le bismuth (réaction (9)). Du côté cathodique, la réduction de l'élément réducteur Li(I) est observé (réaction (10)). Dans le cas présent, le sel combustible propre est l'électrolyte.



Le bilan de cette étape quantitative est donné par la réaction (11).



Afin d'envisager un stockage adapté des lanthanides, il est nécessaire de les desextraire de la phase métallique et de régénérer cette dernière.

II.6. Etape 3 : desextraction et précipitation des lanthanides

De même que pour les actinides, une méthode d'oxydation anodique est utilisée pour décharger la nappe des lanthanides et la régénérer (figure 2.4). Contrairement à l'étape de

désextraction des actinides, un sel différent du sel fluorure combustible est utilisé. Les sels chlorures ou fluorures peuvent être adaptés à cette étape de désextraction. Le choix de Li comme l'élément réducteur est le plus judicieux pour l'extraction des lanthanides car la pollution lors de la mise en contact avec le sel combustible est ainsi limitée. Le choix du sel fondu devra être fait en considérant la réduction de Li(I). Seuls les sels LiCl-KCl, LiCl-LiF, ou LiF-CaF₂ (si la température est augmentée) peuvent être considéré. La réaction d'oxydation des lanthanides est décrite par l'équation (12), tandis que la régénération de la nappe métallique est présentée par la réaction (13).



Quel que soit le sel retenu, l'élément réductible est Li (I). Le bilan de cette étape quantitative est présenté par l'équation (14).



Lorsque les lanthanides sont sous forme chlorures, leur précipitation sous forme d'oxyde est envisageable. Une méthode consiste à injecter grâce à un gaz vecteur, l'argon, une quantité définie de vapeur d'eau. Cette vapeur d'eau au contact du sel chargé en lanthanides provoque la précipitation des lanthanides sous forme Ln₂O₃, ainsi que la formation d'acide chlorhydrique [28] qui est gazeux et est naturellement extrait du sel, ce qui n'entraîne aucune modification du volume de sel.

III. Etude analytique de l'extraction réductrice [29]

Afin de contrôler au mieux ces procédés d'extraction réductrice selon des critères qualitatifs et quantitatifs, il est nécessaire d'identifier les différents paramètres influant sur les phénomènes chimiques permettant l'extraction. Une étude analytique de ces étapes d'extraction permet d'établir plusieurs relations reliant paramètres thermodynamiques et paramètres expérimentaux et d'évaluer la faisabilité des étapes d'extraction et, surtout, d'optimiser les paramètres opératoires.

III.1. Définition de l'efficacité d'extraction de l'élément M : $\mu(M)$

Dans le concept MSFR, pour les étapes d'extraction réductrice, deux éléments réducteurs sont envisagés. Il s'agit du lithium et du thorium. L'efficacité de ces réactions est exprimée par le rapport du nombre de moles de l'espèce M présentes dans la phase métallique (nombre de mole extrait $n(M)$) sur la quantité totale de moles de M dans les deux phases (nombres de moles initiales).

$$\mu(M) = \frac{n(M)}{n(M) + n(MF_z)} \quad (15)$$

Ou :

$$\frac{1}{\mu(M)} = \frac{n(M) + n(MF_z)}{n(M)} = 1 + \frac{n(MF_z)}{n(M)} \quad (16)$$

Dans lesquelles $n(M)$ représente le nombre de mole de l'élément M présent dans la phase métallique et $n(MF_z)$ celui de l'élément MF_z présent dans le sel.

Ce qui nous permet d'établir l'expression suivante :

$$\mu(M) = \frac{1}{1 + \frac{n(MF_z)}{n(M)}} = \frac{1}{1 + 10^{\lambda(M)}} \quad (17)$$

Avec
$$\lambda(M) = \log \frac{n(MF_z)}{n(M)} \quad (18)$$

Dans le procédé d'extraction réductrice, le potentiel d'équilibre du métal liquide est fixé par les couples redox LiF/Li_{Bi} , si le lithium est utilisé comme réducteur ou ThF_4/Th_{Bi} , dans le cas du thorium, et MF_z/M_{Bi} . Le potentiel d'équilibre est exprimé par les relations de Nernst (19) et (20).

Dans le cas où le lithium est le réducteur choisi :

$$E_{ML} = E_{Li}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \log \frac{a(LiF)^z}{a(Li)^z} = E_{Li}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \log \frac{x(LiF)^z}{x(Li)^z} + \frac{2,3RT}{zF} \log \frac{\gamma(LiF)^z}{\gamma(Li)^z} \quad (19)$$

Dans cette relation E_{Li}^0 représente le potentiel standard thermodynamique du lithium, R la constante des gaz parfait, T la température, z le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday, $x(M)$ la fraction molaire de M et $\gamma(M)$ le coefficient d'activité de M.

Dans le cas où le thorium est le réducteur :

$$E_{ML} = E_{Th}^0 + \frac{2,3RT}{4F} \log \frac{a(ThF_4)}{a(Th)} = E_{Th}^0 + \frac{2,3RT}{4F} \log \frac{x(ThF_4)}{x(Th)} + \frac{2,3RT}{4F} \log \frac{\gamma(ThF_4)}{\gamma(Th)} \quad (20)$$

Il est à noter que les fractions molaires de LiF et ThF₄ sont des données qui dépendent du choix de la composition de la phase saline.

Relation de Nernst pour l'élément M à extraire :

$$E_{ML} = E_M^0 + \frac{2,3RT}{zF} \log \frac{a(MF_z)}{a(M)} = E_M^0 + \frac{2,3RT}{zF} \log \frac{x(MF_z)}{x(M)} + \frac{2,3RT}{zF} \log \frac{\gamma(MF_z)}{\gamma(M)} \quad (21)$$

En combinant ces expressions (20) et (21) nous observons que l'efficacité s'exprime en fonction du potentiel redox des couples impliqués dans la réaction d'extraction.

Dans le cas du lithium en tant que réducteur, la combinaison des équations (18), (19) et (21) nous mène à l'expression de l'efficacité suivante :

$$\mu(M/Li) = \frac{1}{1+10^{\lambda(M/Li)}} \quad (22)$$

Avec :

$$\lambda(M/Li) = \frac{zF}{2,3RT} (E_{Li}^0 - E_M^0) - \log \Gamma(M/Li) + \log \frac{\gamma(M)}{\gamma(Li)^z} + z \log \frac{x(LiF)}{x(Li)} + \log \frac{n(SF)}{n(ML)} \quad (23)$$

$$\text{Avec } \log \Gamma(M/Li) = \log \frac{\gamma(MF_z)}{\gamma(LiF)^2} \quad (24)$$

Dans lesquelles n(SF) et n(ML) représentent respectivement le nombre de moles de sel fondu et de bismuth liquide.

Dans le cas du thorium, la combinaison des équations (18), (20) et (21) nous mène à l'expression de l'efficacité suivante :

$$\mu(M/Th) = \frac{1}{1+10^{\lambda(M/Th)}} \quad (25)$$

Avec :

$$\lambda(M/Th) = \frac{zF}{2,3RT} (E_{Th}^0 - E_M^0) - \log \Gamma(M/Th) + \log \frac{\gamma(M)}{\gamma(Th)^{z/4}} + \frac{z}{4} \log \frac{x(ThF_4)}{x(Th)} + \log \frac{n(SF)}{n(ML)} \quad (26)$$

$$\text{Avec } \log \Gamma(M/Th) = \log \frac{\gamma(MF_z)}{\gamma(ThF_4)^{z/4}} \quad (27)$$

$$\text{Que l'on peut généraliser : } \log \Gamma(M/R) = \log \frac{\gamma(MF_z)}{\gamma(RF_x)^{z/x}} \quad (28)$$

L'efficacité d'extraction $\mu(M)$ dépend, dans son expression finale, de deux types de paramètres :

- Les variables : il s'agit de la fraction molaire d'éléments réducteur, x_{Li} ou x_{Th} , présents dans le métal liquide, ainsi que de la quantité de matière des deux phases en contact, n_{ML} et n_{SF} . Ces paramètres permettent le contrôle de l'extraction.
- Les constantes : les potentiels standards E^0_x , qui dépendent des propriétés redox des espèces impliquées et les coefficients d'activité γ , qui traduisent la solvation des différents composés dans un environnement donné (métal ou sel). L'analyse et le calcul de l'efficacité en fonction des paramètres variables ne peuvent être réalisés qu'avec la connaissance de ces constantes.

Le paragraphe suivant présente une méthode permettant de calculer ces constantes à partir de données expérimentales, afin de réaliser une analyse fine de l'efficacité d'extraction en fonction des variables ajustables.

III.2. Données thermodynamiques et expérimentales, évaluation des constantes

L'efficacité dépend de deux types de constantes. La première caractérise les propriétés oxydo-réductrices des couples impliqués dans l'extraction réductrice. Il s'agit du potentiel standard E^0 qui peut être calculé à partir de l'enthalpie de Gibbs.

Le second type de constante caractérise la solvation des actinides et des lanthanides dans un solvant métallique et salin. Ces propriétés ont fait l'objet d'études expérimentales, dans différents métaux liquides [30][35]. Le calcul d'efficacité via l'application des relations (23) et (24) nécessite la connaissance des coefficients d'activités des actinides et des lanthanides dans les métaux liquides et dans le sel fondu $LiF-ThF_4$. Ce sel fondu, en particulier, n'a jusqu'à présent fait l'objet d'aucune étude analytique. Le paragraphe suivant a pour but d'établir, à partir de la littérature existante, une base de données de solvation/propriétés redox acceptable pour le calcul de l'efficacité d'extraction et son analyse.

*III.2.a. Caractérisation des propriétés de solvation dans LiF-ThF₄ :
détermination du paramètre log(M/R)*

L'analyse des résultats expérimentaux reportés dans la littérature [31]-[33] (uniquement sous forme de coefficients de distribution D(M), relation (29)) mesurés à 873K permet de déterminer log(M/R) et d'établir une corrélation entre ce paramètre et la composition du sel.

$$\log \frac{D(M)}{D(Li)^z} = \log \frac{x(M)/x(MF_z)}{x(Li)^z/x(LiF)^z} \quad (29)$$

Dans cette relation, D(M) représente le coefficient de distribution de l'espèce M.

En combinant les relations (19), (21) et (29) l'expression de log(M/R) peut être établie (cas où R=Li) :

$$\log \Gamma(M/Li) = \log \frac{\gamma(MF_z)}{\gamma(LiF)^2} = \frac{zF}{2,3RT} (E_{Li}^0 - E_M^0) + \log \frac{D(M)}{D(Li)^z} + \log \frac{\gamma(M)}{\gamma(Li)^z} \quad (30)$$

Il est ainsi possible de calculer log $\Gamma(M/R)$ pour les résultats de la littérature (via log D(M)), en connaissant E_{Li}^0 , E_M^0 et les coefficients d'activité des métaux dans le bismuth [35].

Détermination des potentiels standards à partir des données thermochimiques.

On considère la réaction :



dont la constante d'équilibre est exprimé par :

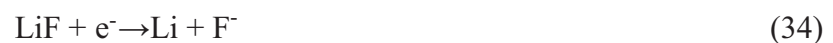
$$\log K = \log \frac{a(Li) \cdot p(F_2)^{1/2}}{a(LiF)} \quad (32)$$

Dans laquelle p(F₂) est la pression partielle de F₂.

L'enthalpie libre de Gibbs est définie par :

$$\Delta G^0 = -2,3RT \log K \quad (33)$$

La réaction (31) est la somme des deux demi-réactions (34) et (35).





dont les potentiels s'expriment à partir de la relation de Nernst (on considère ici que $a(F^-)=1$).
On obtient:

$$E_{LiF} = E_{LiF}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a(LiF)}{a(Li)} \quad (36)$$

$$E_{F_2} = E_{F_2}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log p(F_2)^{1/2} \quad (37)$$

Or, à l'équilibre, les potentiels E_{LiF} et E_{F_2} sont égaux :

$$E_{LiF}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a(LiF)}{a(Li)} = E_{F_2}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log p(F_2)^{1/2} \quad (38)$$

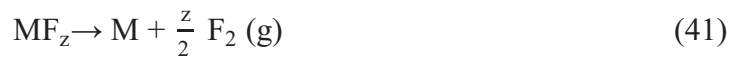
D'où :

$$E_{LiF}^0 - E_{F_2}^0 = \frac{2,3RT}{F} (\log \frac{a(Li)p(F_2)^{1/2}}{a(LiF)}) \quad (39)$$

La combinaison des relations (32), (33) et (39), et le choix du système F_2/F^- comme référence ($E_{F_2}^0 = 0$) permettent d'exprimer le potentiel standard de LiF en fonction de l'enthalpie libre de Gibbs, comme le montre la relation (40).

$$E_{LiF}^0 = \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a(Li)p(F_2)^{1/2}}{a(LiF)} = \frac{2,3RT}{F} \log K = - \frac{\Delta G^0}{F} \quad (40)$$

Une relation générale (42) est ainsi établie et utilisée pour le calcul du potentiel standard d'un couple MF_z/M par rapport à F_2/F^- à partir de son enthalpie de formation (ΔG^0) de la réaction :



$$E_{MF_z}^0 = - \frac{\Delta G^0}{zF} \quad (42)$$

Le potentiel standard peut être calculé grâce aux bases de données des corps purs [34] pour les composés (actinides et lanthanides) d'intérêt dans le bismuth liquide en prenant le couple du fluor F_2/F^- comme couple de référence. Le potentiel standard du lithium ainsi calculé est de -5,52 V/ F_2 à 873 K.

Coefficients d'activité dans la phase métallique :

La constante $\log\Gamma(M/R)$, nécessaire au calcul de l'efficacité, dépend également de la solvation de l'élément M dans la phase métallique. Lebedev [35] a mesuré les coefficients d'activité de nombreux éléments métalliques dans le bismuth liquide mais certains, tel que Am est manquant. Une étude précédente [36] montre un comportement similaire entre Pu et Am dans l'aluminium liquide. Le coefficient d'activité de Am est donc choisi égal à celui de Pu.

III.2.b. Propriétés de solvation des espèces à extraire – Calcul de $\log(M/R)$

En utilisant les données de la littérature (coefficient de distribution et les coefficients d'activités en phase métal) et les calculs thermodynamiques, les valeurs de $\log\Gamma(M/R)$ peuvent être calculés en utilisant la relation (30). Le tableau 2.1, récapitule les paramètres et les résultats obtenus pour différents éléments dans plusieurs sels fondus ayant des teneurs en fluorure de lithium variables,. La figure 2.5 présente la variation de $\log\Gamma_{M/Li}$ en fonction de $x(LiF)$. Elle montre que $\log\Gamma(M/R)$ varie avec la teneur en LiF dans les différents sels. . Les résultats expérimentaux de la littérature [36] rapportent également le comportement d'éléments tel que Eu, Np, Cm, Ra et Cf. Cependant, le manque de données concernant soit leur coefficient d'activité dans le bismuth, soit leur potentiel d'oxydo-réduction, ne permet pas le calcul de $\log\Gamma(M/R)$ pour ces éléments.

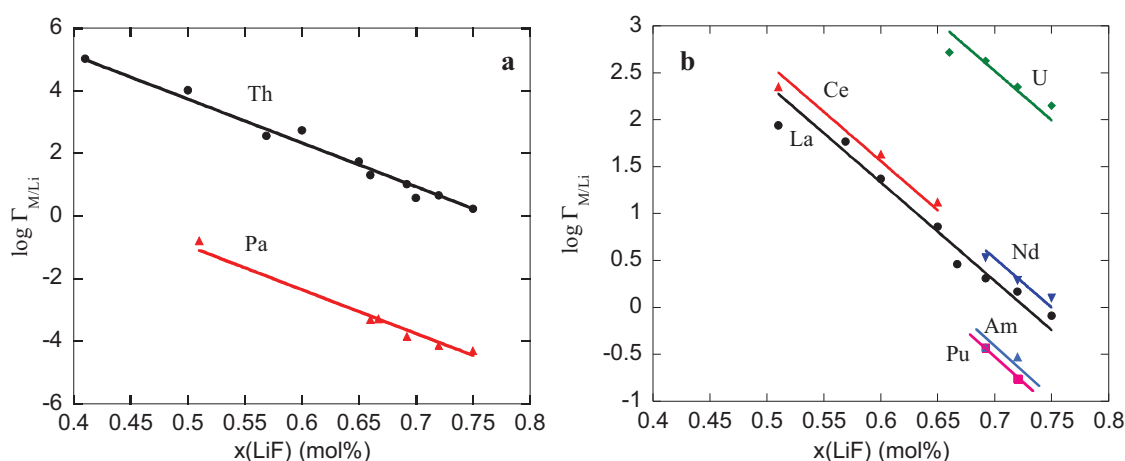


Figure 2.5 : Variation de $\log\Gamma_{M/Li}$ en fonction de la fraction molaire de LiF, obtenue par analyse des données expérimentales à 873K [31][33], a-Pour les éléments de valence 4, b- pour les éléments de valence 3.

Tableau 2.1 : Calcul de $\log \Gamma_{M/Li}$ en fonction de la fraction molaire de LiF du sel fondu à 873 K

	$\log \gamma(M)_{Bi}$	$E_M^0 (V/F_2)$	x(LiF)	41**	50**	51**	56,9*	56,9**	60**	65**	66*	66,7**	69,2*	70**	72*	75*
La	-11,77	-5,12	$\log[D(La)/D(Li)^Z]$			8,4	8,234	8,23	7,83	7,32		6,92	6,77		6,628	6,367
			$\log \Gamma_{La/Li}$			1,94	1,77	1,77	1,37	0,86		0,46	0,31		0,17	-0,09
Ce	-11,03	-5,08	$\log[D(Ce)/D(Li)^Z]$			8,76			8,04	7,53						
			$\log \Gamma_{Ce/Li}$			2,35			1,63	1,12						
Nd	-10,78	-5,06	$\log[D(Nd)/D(Li)^Z]$										7,041		6,801	6,616
			$\log \Gamma_{Nd/Li}$										0,53		0,29	0,1
Th	-7,18	-4,76	$\log[D(Th)/D(Li)^Z]$	13,44	12,44		10,979		11,16	10,16	9,731		9,437	9	9,082	8,652
			$\log \Gamma_{Th/Li}$	5,02	4,02		2,56		2,74	1,74	1,31		1,02	0,58	0,66	0,23
Pa	-6,13	-4,36	$\log[D(Pa)/D(Li)^Z]$			15,82					13,304	13,32	12,758		12,467	12,298
			$\log \Gamma_{Pa/Li}$			-0,79					-3,31	-3,29	-3,85		-4,15	-4,31
U	-3,93	-4,54	$\log[D(U)/D(Li)^Z]$								11,43		11,337		11,056	10,856
			$\log \Gamma_{U/Li}$								2,72		2,63		2,35	2,15
Pu	-8,08	-4,66	$\log[D(Pu)/D(Li)^Z]$										10,316		9,979	
			$\log \Gamma_{Pu/Li}$										-0,43		-0,76	
Am	-8,08	-4,69	$\log[D(Am)/D(Li)^Z]$										9,968		9,865	
			$\log \Gamma_{Am/Li}$										-0,43		-0,53	

* réf.[33], sels utilisés : LiF-BeF₂ (56,9-43,1 et 66-34 mol%), LiF-BeF₂-ThF₄ (69,2-19,4-11,4, 72-16-12 et 75-13-12 mol%) à 873K

** réf. [31], sels utilisés : plusieurs variations du mélange LiF-BeF₂ à 873 K

Calcul de $\log \Gamma(M/R)$: réf. (34), $\log \gamma(Li) = -4,08$, $E_{Li}^0 = -5,52 V/F_2$

La figure 2.5 montre une variation linéaire de $\log \Gamma_{M/Li}$ avec la fraction molaire de LiF. Il est également montré que la pente obtenue dépend de la valence de l'élément étudié. Une relation générale a pu être établie :

$$\log \Gamma_{M/Li} = a_M - 3,5.z.x(LiF) \quad (43)$$

Dans laquelle z est le nombre d'électrons mis en jeu.

La relation (43) permet d'extrapoler la valeur de $\log \Gamma_{M/Li}$ à la teneur en LiF du sel LiF-ThF₄, c'est-à-dire 77,5 mol%. Le tableau 2.2 présente les valeurs de a_M et de $\log \Gamma_{M/R}$ pour cette composition, ainsi que pour les deux éléments réducteurs R considérés, le lithium et le thorium.

Tableau 2.2 : Valeurs de a_M , $\log \Gamma_{M/Li}$ et $\log \Gamma_{M/Th}$ pour un sel contenant 77,5 mol% de LiF, pour différents éléments à 873 K.

Eléments	z	a_M	$\log \Gamma_{M/Li}$	$\log \Gamma_{M/Th}$
La	3	7,63	-0,51	-0,43
Ce	3	7,86	-0,28	-0,20
Nd	3	7,87	-0,27	-0,19
Sm	2	3,74	-1,69	-1,63
Gd	3	8,52	0,38	0,46
Tb	3	9,62	1,48	1,57
Dy	3	8,26	0,12	0,20
Er	3	9,06	0,92	1,01
Th	4	10,74	-0,11	0,00
Pa	4	6,05	-4,80	-4,69
U	3	9,87	1,73	1,82
Pu	3	6,82	-1,32	-1,24
Am	3	6,93	-1,21	-1,13

Le terme $\log \Gamma_{M/Th}$ est calculé à partir de la combinaison des équations (24) et (27) aboutissant à l'expression (44) :

$$\log \Gamma_{M/Th} = \log \Gamma_{M/Li} - \frac{z}{4} \log \Gamma_{Th/Li} \quad (44)$$

$$\text{Avec } \log \Gamma_{\text{Th/Li}} = \log \frac{\gamma(\text{ThF}_4)}{\gamma(\text{LiF})^4} \quad (45)$$

Les valeurs de a_M sont soit obtenues par régression linéaire pour les éléments présentés sur les figures 2.5 a et b, soit par extrapolation à partir d'un seul point expérimental et de l'équation de la droite de la relation (43). Cette dernière méthode est utilisée pour les éléments suivants : Gd, Tb, Dy, Sm et Er, à partir des quelques données disponibles dans la littérature [33].

A partir du calcul des constantes E^0 et $\log \Gamma_{M/R}$, selon les données expérimentales disponibles, il devient possible de calculer l'efficacité de l'extraction d'un élément donné (équations (17) et (26)).

III.3. Calcul de l'efficacité

L'efficacité est décrite par les équations (22) et (23) si le l'élément réducteur est le lithium et (25), (26) dans le cas du thorium. Le tableau 2.3 donne paramètres nécessaires aux calculs pour différents éléments dans un sel de composition 77,5 mol% de LiF pour 22,5 mol% de ThF₄ à 873K mis au contact avec le bismuth comme solvant métallique.

Tableau 2.3 : Paramètres utilisés pour le calcul de l'efficacité d'extraction de différents éléments entre le sel LiF-ThF₄ (77,5-22,5mol%) et une nappe de bismuth liquide à 873 K contenant Li ou Th. On prend $\log \gamma(\text{Li}) = -4,08$ et $E^0(\text{LiF/Li}) = -5,52 \text{ V/F}_2$

Eléments	z	$E^0 \text{ (V/F}_2\text{)}$	$\log \Gamma_{M/Li}$	$\log \Gamma_{M/Th}$	$\log \gamma M_{Bi}$
La	3	-5,12	-0,51	-0,43	-11,77
Ce	3	-5,08	-0,28	-0,2	-11,03
Nd	3	-5,06	-0,27	-0,19	-10,78
Sm	2	-5,34	-1,69	-1,63	-11,73
Gd	3	-5,11	0,38	0,46	-10,06
Tb	3	-5,14	1,48	1,57	-10,70
Dy	3	-5,09	0,12	0,2	-10,66
Er	3	-5,09	0,92	1,01	-8,61
Th	4	-4,76	-0,11	0	-7,18
Pa	4	-4,36	-4,8	-4,69	-6,13
U	3	-4,54	1,73	1,82	-3,93
Pu	3	-4,67	-1,32	-1,24	-8,08
Am	3	-4,69	-1,21	-1,13	-8,08

Deux éléments réducteurs étant possibles, thorium et lithium, l'étude de l'efficacité est décomposée en deux parties indépendantes traitant chacune l'un des réducteurs.

III.3.b. Réducteur en phase métallique : Lithium

L'efficacité d'extraction, $\mu_{M/Li}$, est étudiée en fonction des deux paramètres ajustables du procédé : $n(SF)/n(ML)$ et $x(Li)$, figure 2.6 et 2.7.

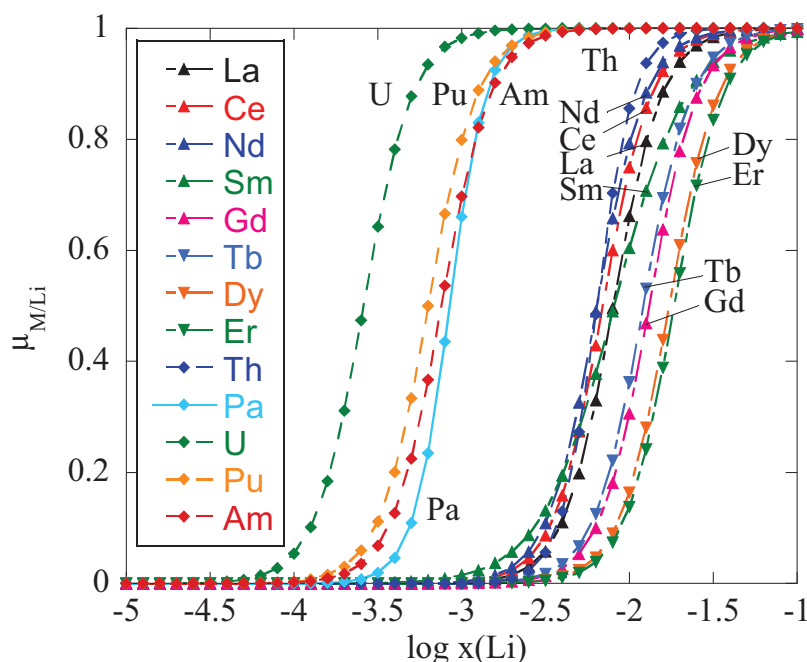


Figure 2.6 : Efficacité d'extraction, $\mu_{M/Li}$, calculée en fonction de $\log x(Li)_{Bi}$ pour un rapport $n(SF)/n(ML)$ égal à 1 (entre $LiF-ThF_4$ et le solvant métallique $Bi-Li$, à 873K).

La figure 2.6 montre qu'il est possible d'optimiser la fraction molaire de lithium dans la phase métallique afin d'obtenir une extraction sélective des actinides (étape 2.a) avec une quantité identique de sel et de métal. Dans ce cas, une fraction molaire de lithium de 10^{-3} dans le bismuth permet de réaliser cette opération.

L'extraction des lanthanides (étape 2.b) peut ensuite être réalisée dans le sel combustible (sans actinides) et une nappe métallique de bismuth contenant une quantité de lithium plus importante. D'après la figure 2.6, une fraction molaire de Li de 0,1 permet leur extraction quantitative.

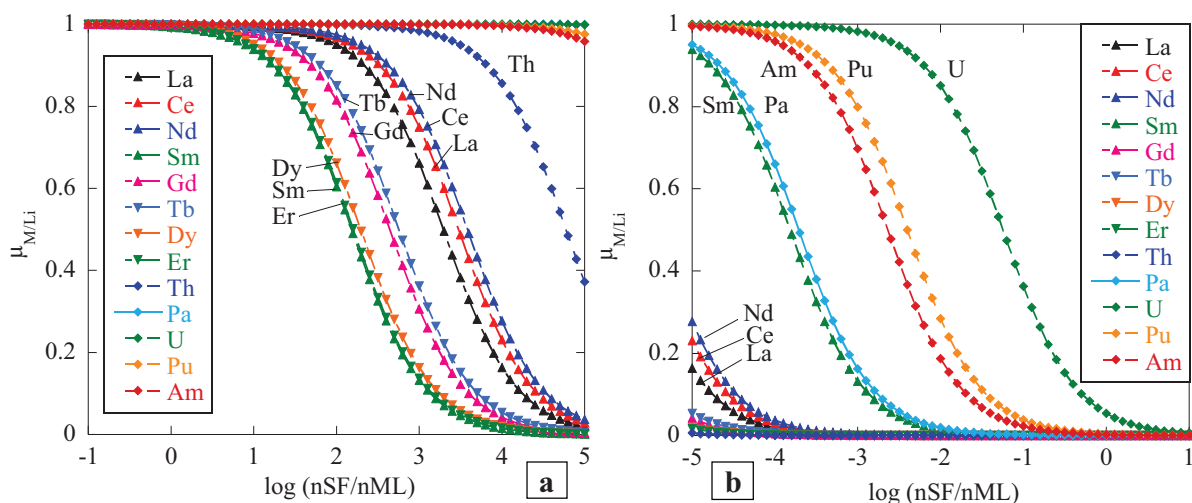


Figure 2.7 : Efficacité d'extraction, μ_{ML} , calculée en fonction de $\log(nSF/nML)$ pour a) $\log x(Li)=-1$ et b) $\log x(Li)=-4$ (entre $LiF-ThF_4$ et le solvant métallique $Bi-L$, à 873 K).

La figure 2.7 montre l'influence de la variation du rapport de nombre de moles des deux phases sur l'efficacité d'extraction pour deux valeurs de fraction molaire de lithium dans le bismuth. Elle montre une mauvaise sélectivité entre Sm et Pa quand la fraction molaire de Li dans Bi est de 10^{-4} .

III.3.c. Réducteur en phase métallique : Thorium

Comme précédemment, nous étudions l'influence des deux paramètres ajustables sur l'efficacité. Les résultats sont présentés sous forme graphique, par les figures 2.8 et 2.9.

La figure 2.8 présente l'efficacité en fonction du logarithme de la fraction molaire de thorium dans le bismuth. La partie grisée représente la limite de solubilité de l'élément réducteur (Th) dans le bismuth qui est atteinte pour une fraction molaire de Th de 2.10^{-3} (cf. Chapitre 4, paragraphe I). Dans ces conditions, seuls les actinides sont extractibles dans de bonnes conditions. La solubilité du thorium dans le bismuth limite fortement la capacité à extraire les lanthanides.

La figure 2.9 présente l'efficacité en fonction du rapport molaire des deux phases ($n(SF)/n(ML)$). La modification de ce rapport nous permet, comme le montre le calcul, de contourner la limitation due à la solubilité du thorium dans le bismuth. Il est ainsi possible

d'obtenir, dans les conditions optimales, une très bonne efficacité d'extraction des lanthanides.

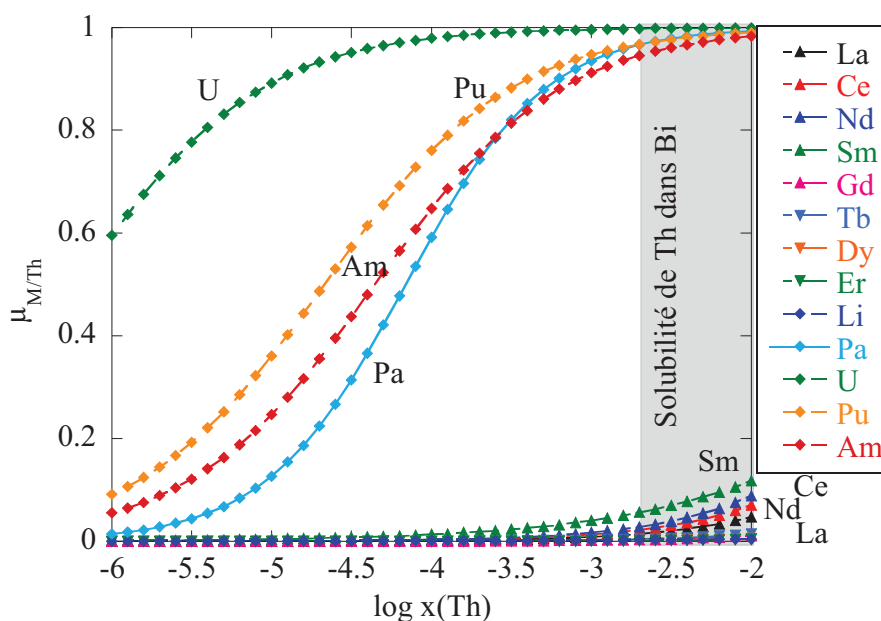


Figure 2.8 : Efficacité d'extraction, $\mu_{M/Li}$ en fonction de la fraction molaire de thorium présent dans le bismuth pour un rapport $n(SF)/n(ML)$ égal à 1 (entre $LiF-ThF_4$ et le solvant métallique Bi-Th, à 873 K).

Un procédé d'extraction peut donc être proposé en deux étapes. Au cours de la première étape, les actinides sont extraits par la mise en contact d'une même quantité de sel fondu et de métal liquide, rapport $n(SF)/n(ML)$ égal à 1, contenant une fraction molaire de thorium proche de sa solubilité, c'est-à-dire une fraction molaire de thorium de 2.10^{-3} . Dans ces conditions, seul les actinides sont extraits, il s'agit donc d'une étape sélective et quantitative.

Après extraction des actinides, une seconde nappe métallique de plus grand volume est mise en contact du sel. Lors de cette étape, ce sont les lanthanides qui sont extraits.

La faible solubilité du thorium dans le bismuth limite la quantité d'actinides et de lanthanides extraits à chaque mise en contact. Il est donc nécessaire de multiplier le nombre de mises en contact afin d'obtenir une extraction la plus performante possible.

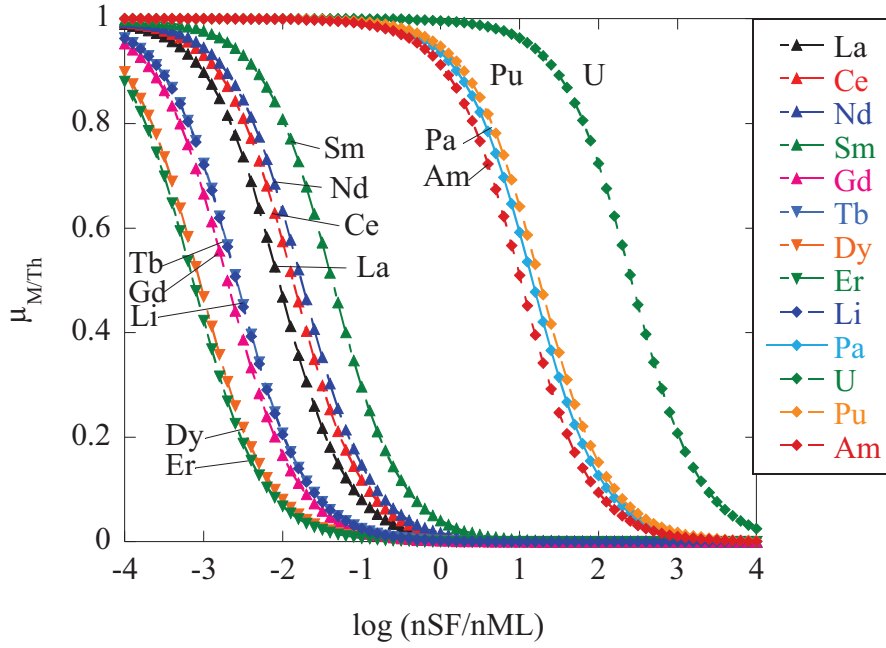


Figure 2.9 : Efficacité d'extraction, $\mu_{M/Li}$ en fonction de $\log(n(SF)/n(ML))$ pour une fraction molaire de Th_{Bi} égale à 10^{-3} (entre $LiF-ThF_4$ et le solvant métallique $Bi-Th$, à 873 K).

IV. Conclusion

Plusieurs étapes du procédé de retraitement du combustible du réacteur à sels fondus sont actuellement maîtrisés, tels que le bullage d'hélium et la fluoration, alors que certaines nécessitent encore des efforts de recherche, de développement et d'optimisation, notamment l'extraction des actinides et des lanthanides. La méthode de traitement choisie est l'extraction réductrice. Elle nécessite de réussir une première étape de récupération des actinides, à laquelle succède une seconde étape de traitement correspondant à l'extraction des lanthanides. L'étude analytique de ce procédé montre que la seule connaissance des sélectivités et des coefficients de distribution est insuffisante pour atteindre cet objectif. Cette étude a conduit à établir une relation mathématique, utilisant les coefficients de distribution expérimentaux, et permettant d'étudier l'influence des paramètres ajustables du procédé d'extraction.

Lorsque le lithium est utilisé comme élément réducteur, l'étude analytique indique qu'il est possible d'atteindre notre objectif en modifiant la teneur en lithium dans le bismuth entre la phase d'extraction des actinides et celle d'extraction des lanthanides.

Dans le cas où le thorium joue le rôle de réducteur, c'est la variation du rapport du nombre de moles des deux phases qui permettra une première étape sélective et efficace, pour l'extraction des actinides suivie d'une seconde étape de récupération des lanthanides.

Quel que soit le réducteur utilisé, l'objectif étant d'extraire 99,99% des actinides et des lanthanides, il sera nécessaire d'effectuer plusieurs étapes successives d'extraction. Dans ces conditions, le nombre de moles total d'éléments extraits s'exprime suivant la relation (45)

$$n_{\text{ext}} = n_{\text{init}} * [1 - (1 - \mu(M))^{\alpha}] \quad (45)$$

Dans cette relation, n_{ext} exprime le nombre total de moles de M extrait, n_{init} le nombre de mole initial et « α » le nombre d'étapes d'extraction.

De la même façon, le nombre de moles n'étant pas extraites se calcule via la relation (46).

$$n_{\text{ext}} = n_{\text{init}} * [1 - \mu(M)^{\alpha}] \quad (46)$$

En combinant les résultats obtenus pour les calculs d'efficacité et ceux de la relation (46), il est possible d'optimiser les paramètres des procédés d'extraction tels que la nature, la concentration du réducteur en phase métallique, le nombre de moles respectives dans les deux phases et le nombre d'étages nécessaires à l'extraction.

Chapitre 3 :

Etude physico-chimique des sels fondus

Comportement électrochimique du thorium

Ce chapitre aborde dans sa première partie les notions de fluoro-acidité dans les milieux fluorures fondus. Cette fonction, et le développement d'une méthode pour la mesurer, permet d'aborder l'étude de différents fluorures en fonction de leur caractère acido-basique. Ce caractère semble par ailleurs très lié à la capacité du sel à solubiliser des cations métalliques. Dans sa seconde partie, ce chapitre aborde plus spécifiquement le thorium et ses divers degrés d'oxydation. Son comportement électrochimique est étudié en milieu chlorures ainsi que sa complexation par les fluorures.

I. Fluoroacidité du sel LiF-ThF₄

I.1. Caractéristiques du sel LiF-ThF₄

Le choix de la composition de ce sel est un compromis entre les contraintes neutroniques (fonctionnement optimal du réacteur) et les contraintes liées à la tenue des matériaux. Les calculs de neutronique fixent la quantité de noyaux lourds (ThF₄, UF₄ et/ou PuF₃) à 22,5 mol%, la quantité de LiF est donc 77,5 mol%. Le diagramme de phase [37][38], donné figure 3.1, montre la présence d'un premier eutectique à 22 mol% de ThF₄ et d'un second à 28 mol%, la température de fusion de ces mélanges eutectiques est de 552 °C. Entre ces deux points la température de fusion augmente de quelques degrés, soit 555 °C pour la composition retenue (LiF-ThF₄ 77-23 mol%). Ce sel se solidifie en formant un composé défini Li₃ThF₇ (ou 3LiF.ThF₄). Il s'agit de la composition retenue pour l'ensemble de l'étude expérimentale.

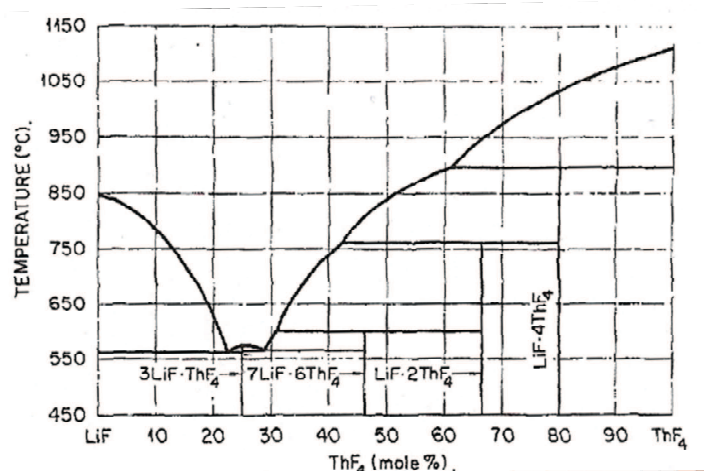


Figure 3.1 : Diagramme de phase du mélange binaire LiF-ThF₄ [37][38].

La plupart des réactions mises en jeu dans le procédé de retraitement sont basées sur les propriétés oxydo-réductrices des solutés solubilisés dans le sel combustible LiF-ThF_4 . L'étendue du domaine d'électro-activité et la nature des réactions électrochimiques qui le limite peuvent être déterminées à partir d'une étude thermodynamique. L'utilisation de la base de données thermodynamiques [34] permet de calculer le potentiel standard des espèces susceptibles de se réduire et de s'oxyder, via le calcul de l'enthalpie libre de Gibbs (principe présenté au chapitre II, paragraphe III.2.a). Afin de tenir compte de l'activité des éléments dans le sel fondu, la relation de Nernst est utilisée afin de calculer le potentiel d'équilibre d'un couple MF_z/M , en prenant $a(\text{M})=1$ (relation (1)).

$$E_{\text{MF}_z} = E_{\text{MF}_z}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \log a(\text{MF}_z) \quad (1)$$

Dans le cas du sel combustible, Li (I) et Th (IV) sont susceptibles de se réduire. Le calcul thermodynamique conduit à un potentiel pour le couple LiF/Li de $-5,54 \text{ V}/(\text{F}_2/\text{F}^-)$ (en posant $a(\text{LiF})=x(\text{LiF})$), tandis que celui du couple ThF_4/Th est de $-4,83 \text{ V}/(\text{F}_2/\text{F}^-)$ (avec $a(\text{ThF}_4)=x(\text{ThF}_4)$). Ceci indique que la limite inférieure du domaine d'activité observée sur électrode inerte (pas de réaction chimique entre le métal électro-réduit et l'électrode, pas de formation d'alliage ou d'inter-métallique), correspond à la réduction du thorium (IV) en thorium (0). Cette limite correspond au mur de réduction du solvant.

L'oxydation de l'ion fluorure en fluor correspond à la limite anodique théorique du domaine d'électro-activité, limite qui n'est en pratique jamais atteinte dans ces milieux. En effet, les matériaux d'électrodes utilisés sont oxydés avant l'ion fluorure. Ainsi, le matériau d'anode utilisé, platine, tungstène ou or, est choisi de manière à étendre au maximum ce domaine. Concernant l'or, son potentiel standard est de $-0,5 \text{ V}/(\text{F}_2/\text{F}^-)$. Ce matériau n'est pas adapté aux études en réduction, il se forme en effet des alliages Au-Th ou Au-Li réduisant le domaine d'électro-activité. Le tungstène est donc préféré pour les études en réduction.

Le voltammogramme présenté figure 3.2 est enregistré à 100 mV/s , le système électrochimique, décrit dans l'annexe B, est un système à trois électrodes, dont une électrode de référence composée d'un tube en boro-silicate contenant le couple de référence NiF_2/Ni . Ce voltammogramme montre un domaine d'électro-activité de $3,9\text{V}$, avec un mur de réduction, correspondant à la réduction du thorium (IV) en thorium (0), situé à un potentiel de $-1,2 \text{ V/Réf.}$ Le mur d'oxydation est situé à $2,7 \text{ V/Réf.}$ Il correspond à la limite anodique du domaine d'électro-activité et correspond à l'oxydation du matériau d'électrode, dans ce cas

l'or. La vague d'oxydation observée à 1,78V/(Réf.), correspond à l'oxydation des ions oxydes, présents en faible quantité dans le sel fondu.

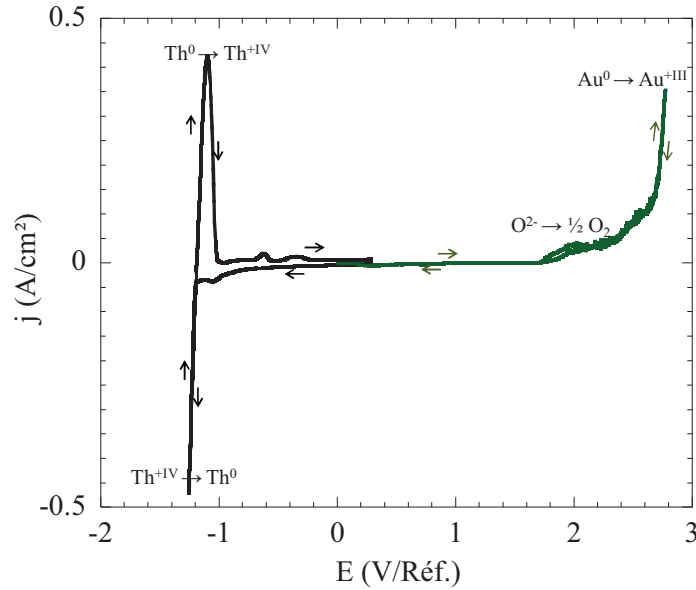


Figure 3.2 : Voltammogrammes cycliques enregistrés dans LiF-ThF₄ (77,5-22,5 mol%) à 600°C à 100mV/s. En noir sur électrode de travail en tungstène, en vert sur électrode de travail en or

I.2. Développement d'une méthode de mesure de la fluoroacidité

I.2.a. Notion d'acidité en sels fluorures fondus

Dans les milieux fluorures fondus, il existe une forme d'acidité qui est basée sur la définition de Franklin-Gutman de la solvo-acidité [39]. L'acidité (ou la basicité) est fonction de la constante d'autodissociation du solvant et est définie par la nature de l'espèce échangée. Dans le cas des fluorures fondus, il s'agit de l'espèce fluorure F⁻. Ce phénomène est appelé fluoro-acidité.

L'équilibre acido-basique est défini par :



L'équilibre d'auto-dissociation (2) est caractérisé par la constante k :

$$k = \frac{a(\text{MF}_x^{3-x})}{a(\text{MF}_{x-y}^{3-x+y}).a(\text{F}^-)^y} \quad (3)$$

Où MF_x^{3-x} est un donneur d'anions fluorures F^- et MF_{x-y}^{3-x-y} est un accepteur de F^- . Par analogie à la notion d'acidité en milieu aqueux, le donneur de fluorure est appelé fluoro-base tandis que l'accepteur est appelé fluoro-acide.

Dans un mélange fondu, le noyau le plus acide interagit fortement avec l'anion fluorure, formant ainsi plusieurs complexes en équilibre suivant la réaction (2).

Les trois types d'association de l'anion F^- sont :

- F^- n'est pas complexé, il s'agit de fluorure libre,
- F^- est engagé dans une solvation,
- F^- est solvaté et participe à plusieurs sphères de solvation.

Plus la teneur en fluorures libres d'un sel est grande, plus le sel est basique. La dissociation des fluorures alcalins est totale. Cela signifie qu'après fusion, les cations alcalins et les anions fluorures ne sont pas associés C'est ainsi que le mélange eutectique LiF-NaF-KF (46,5-11,5-42 mol%), également appelé FLiNaK, ne contient que la forme libre des anions fluorures et des cations alcalins. Il s'agit donc du fluorure fondu le plus basique, dans les gammes de température utilisées, c'est-à-dire entre 400 et 650°C.

La quantité de fluorures libres dans un sel, et par conséquent son acidité ou son basicité, semble directement liée à la capacité du sel à solubiliser d'autres espèces. En effet, la solubilisation d'un soluté XF_z dans un sel fondu se produit selon deux processus :



Dans un cas, (4), une augmentation de la basicité est observée, avec formation de fluorures libres. Dans l'autre cas, (5), c'est une diminution de la basicité qui est observée. Si la solubilisation se fait selon le second processus, il est nécessaire que le sel contienne une quantité suffisante de fluorure libre. La solubilité du soluté XF_z est donc étroitement liée à l'acidité du sel fondu considéré.

Deux méthodes de mesures de la fluoro-acidité sont envisageables :

- L'utilisation d'une méthode potentiométrique [40] est proposée afin de comparer l'acidité de plusieurs fluorures fondus et d'établir une échelle quantitative,
- La littérature [41] propose, quant à elle, l'étude de l'équilibre entre Si(IV) ionique et sa forme gazeuse afin d'établir une échelle qualitative de fluoro-acidité.

I.2.b. Principe de mesure de l'acidité d'un sel fondu par la mise en œuvre d'une électrode indicatrice

Le principe de cette méthode repose sur l'étude et l'évolution du comportement d'un système redox réversible dans des fluorures fondus de différentes natures. Le couple redox Ni(II)/Ni a été retenu dans les sels fluorures fondus, il s'agit d'un couple réversible habituellement utilisé comme couple de référence en électrochimie [42]. L'interaction entre le sel fondu et le solide NiF_2 lors de la dissolution de ce dernier se traduit par une réaction de « solvation ». Les différents modes de solubilisation de NiF_2 sont :



Selon la nature du solvant et de ses propriétés acido-basique (par rapport à celle de NiF_2), un comportement différent sera observé. Ainsi l'espèce solvatée de NiF_2 est directement liée à la fluoroacidité du sel fondu. En conséquence, le potentiel du couple électrochimique Ni(II)/Ni, qui dépend de l'activité de Ni(II) dans le sel, c'est-à-dire de la nature de la forme solvaté de NiF_2 , est un indicateur direct de la fluoroacidité du bain. Le potentiel redox Ni(II)/Ni a été mesuré dans différents sels fondus par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est constant. Le potentiel de référence choisi est celui du couple redox Ni(II)/Ni dans le sel FLiNaK, lequel est considéré dans cette étude comme le sel le plus basique.

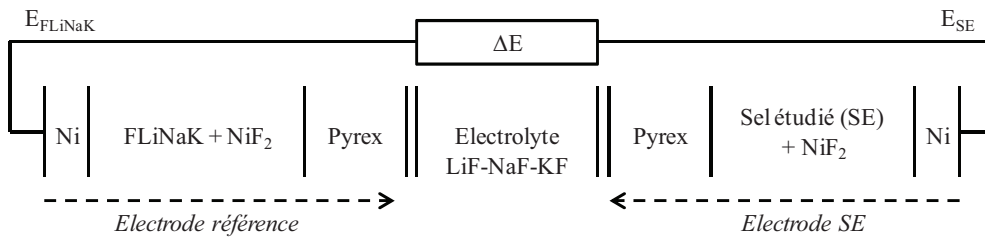


Figure 3.3 : Schéma de principe de la mesure de la différence de potentiel entre électrode de référence et électrode contenant le sel étudié (SE)

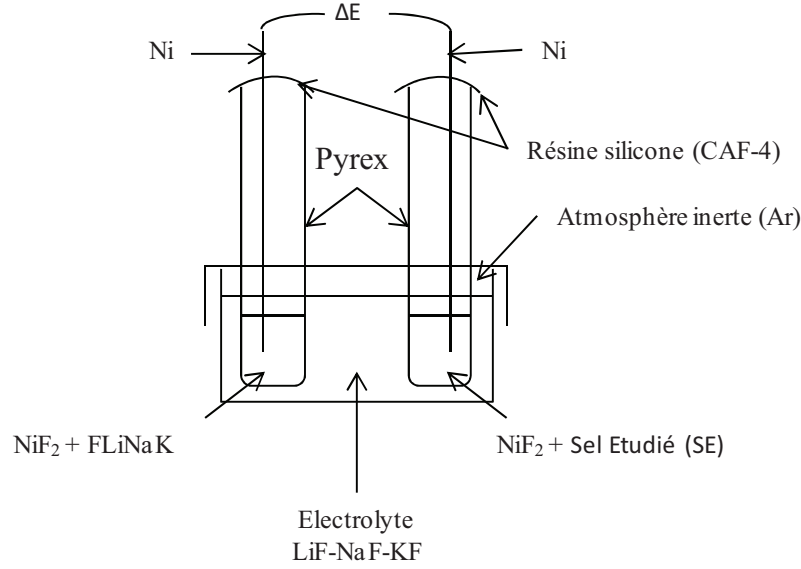


Figure 3.4 : Schéma de principe du système de mesure du potentiel redox du couple Ni(II)/Ni par rapport à une électrode de référence Ni(II)/Ni dans le sel FLiNaK

Le système indicateur électrochimique est le couple Ni(II)/Ni, défini par la réaction rédox suivante :



L'expression des potentiels E_{FLiNaK} et E_{SE} (correspondant au potentiel du sel étudié (SE)) sont donnés par les relations suivantes :

$$E_{\text{FLiNaK}} = E_{\text{NiF}_2/\text{Ni}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{a(\text{NiF}_2)_{\text{FLiNaK}}}{a(\text{F}^-)_{\text{FLiNaK}}^2} \quad (11)$$

$$E_{\text{SE}} = E_{\text{NiF}_2/\text{Ni}}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{a(\text{NiF}_2)_{\text{SE}}}{a(\text{F}^-)_{\text{SE}}^2} \quad (12)$$

Dans ces relations $a(\text{NiF}_2)$ représente l'activité du nickel qui est fonction de sa fraction molaire et de son coefficient d'activité:

$$a(\text{NiF}_2)_{\text{FLiNaK}} = x(\text{NiF}_2)_{\text{FLiNaK}} \cdot \gamma(\text{NiF}_2)_{\text{FLiNaK}} \quad (13)$$

$$\text{et} \quad a(\text{NiF}_2)_{\text{SE}} = x(\text{NiF}_2)_{\text{SE}} \cdot \gamma(\text{NiF}_2)_{\text{SE}} \quad (14)$$

Les figures 3.3 et 3.4 présentent respectivement le montage expérimental et le système électrochimique mesuré.

La différence de potentiel ΔE est exprimée par la relation :

$$\Delta E = E_{SE} - E_{FLiNaK} = \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{a(F^-)_{FLiNaK} \cdot a(NiF_2)_{SE}}{a(NiF_2)_{FLiNaK} \cdot a(F^-)_{SE}^2} \quad (15)$$

Le FLiNaK est considéré comme totalement dissocié. Par conséquent, l'activité de l'anion fluorure dans le FLiNaK peut être considérée égale à 1 et la relation (15) se simplifie selon :

$$\Delta E = \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{x(NiF_2)_{SE} \cdot \gamma(NiF_2)_{SE}}{x(NiF_2)_{FLiNaK} \cdot \gamma(NiF_2)_{FLiNaK} \cdot a(F^-)_{SE}^2} \quad (16)$$

Dans cette équation, T , $x(NiF_2)_{SE}$ et $x(NiF_2)_{FLiNaK}$, sont des variables expérimentales, tandis que les valeurs de $\gamma(NiF_2/Ni)_{FLiNaK}$, $\gamma(NiF_2/Ni)_{SE}$ et $a(F^-)_{SE}$ sont des inconnues qui dépendent toutes de l'acidité du sel fondu. Une fonction « d'acidité » φ peut ainsi être définie. Elle s'exprime suivant la relation :

$$\varphi = \log \frac{\gamma(NiF_2)_{SE}}{\gamma(NiF_2)_{FLiNaK} \cdot a(F^-)_{SE}^2} = \frac{2F}{2,3RT} \Delta E - \log \frac{x(NiF_2)_{SE}}{x(NiF_2)_{FLiNaK}} \quad (17)$$

La fonction « d'acidité » peut donc être calculée pour différentes conditions expérimentales (variation de $x(NiF_2)$, nature du sel). La valeur ΔE a été mesurée dans la cellule électrochimique, figure 3.3 et 3.4, pour des concentrations connues de NiF_2 dans différents fluorures fondus, la concentration de NiF_2 dans l'électrode de référence restant constante.

Afin de valider la réponse de la cellule électrochimique et du dispositif expérimental, l'étude de la mesure de ΔE en fonction de la fraction molaire de NiF_2 est effectuée. En effet, le potentiel doit théoriquement suivre la relation de Nernst (11). Cette étude a été réalisée entre deux électrodes contenant du FLiNaK, l'une ayant une concentration constante de NiF_2 , l'autre variable.

La figure 3.5 présente la variation du potentiel mesuré en fonction du logarithme de la fraction molaire de NiF_2 . Cette variation linéaire présente une pente de $9,07 \cdot 10^{-2}$ correspondant à la pente théorique, relation (11). Cette étude permet de valider le dispositif expérimental pour la mesure du potentiel entre une électrode de référence et une électrode contenant différents sels et le couple $Ni(II)/Ni$. De plus, afin de s'assurer que le potentiel de jonction soit négligeable, une mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes identiques en fonction du temps est effectuée. Comme le montrera ultérieurement la figure

3.6, le potentiel mesuré est de 0 V/Réf, donc le potentiel de jonction de notre dispositif expérimental est négligeable et aucune altération du dispositif (pyrex) n'a été observée pendant le temps nécessaire à l'expérience.

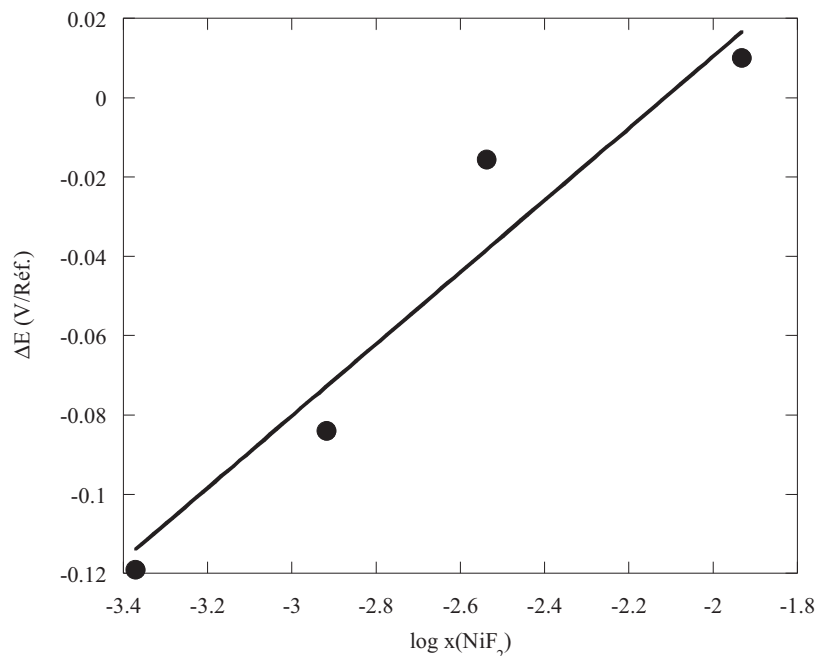


Figure 3.5 : Différences de potentiel enregistrées à 640°C entre une électrode de référence FLiNaK contenant $x(\text{NiF}_2)=1,03.10^{-2}$ et une électrode contenant du FLiNaK et des teneurs variables de NiF_2 .

I.2.c. Applications à l'étude de plusieurs fluorures fondus

Les solvants étudiés (SE) sont des mélanges de sels fluorures à base de fluorures alcalins et de différents composés tels que ThF_4 , ZrF_4 , UF_4 , utilisés dans le cadre des concepts de réacteur à sels fondus, ou classiquement utilisés en pyrochimie, tel que AlF_3 . Ces éléments sont généralement associés à LiF ou à KF afin de former des sels binaires dont la température de fusion est proche de 550°C, température de fusion du sel combustible du réacteur à sels fondus. Les études ont été réalisées à 605°C.

La différence de potentiel est mesurée entre l'électrode de référence composée d'un mélange de FLiNaK- NiF_2 et l'électrode contenant le sel à étudier et le fluorure de nickel (SE- NiF_2). Un sel électrolyte est utilisé afin de permettre la conduction ionique entre les deux électrodes (cf. figure 3.4). Le tableau 3.1 récapitule la composition des différents sels étudiés, ainsi que la différence de potentiel mesurée.

Tableau 3.1 : Composition des différents sels fluorures utilisés et valeurs du potentiel mesuré.

Sels	Composants	Fraction molaire	$x(\text{NiF}_2)$	ΔE (V/Réf)
FLiNaK (référence)	LiF	0,459	$1,03 \cdot 10^{-2}$	0
	NaF	0,114		
	KF	0,415		
LiF-ZrF ₄	LiF	0,45	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,85
	ZrF ₄	0,55		
LiF-ZrF ₄	LiF	0,7	$2,05 \cdot 10^{-2}$	0,76
	ZrF ₄	0,3		
KF-AlF ₃	KF	0,5	$2 \cdot 10^{-2}$	0,73
	AlF ₃	0,5		
LiF-ThF ₄	LiF	0,7	$3,34 \cdot 10^{-2}$	0,73
	ThF ₄	0,3		
LiF-UF ₄	LiF	0,75	$2,76 \cdot 10^{-2}$	0,71
	UF ₄	0,25		

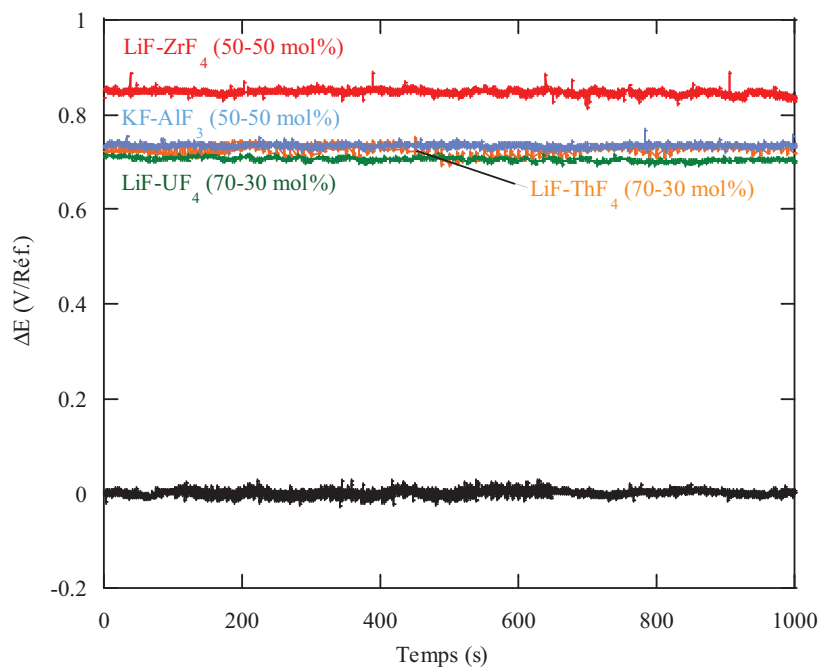


Figure 3.6 : Potentiels enregistrés, à 605 °C, entre une électrode de référence FLiNaK et différents sels fondus, en noir FLiNaK, en rouge LiF-ZrF₄ (50-50 mol%), en bleu KF-AlF₃ (50-50 mol%), en vert LiF-UF₄ (70 : 30 mol%) et en orange LiF-ThF₄ (70-30 mol%)

La figure 3.6 présente les mesures de potentiel enregistrées pour différents mélanges de sels SE-NiF₂. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 3.1. La différence de potentiel mesurée entre les sels de compositions 50-50 mol% (LiF-ZrF₄ et KF-AlF₃), et ceux de composition 70-30 mol% (LiF-ThF₄ et LiF-UF₄) s'explique par la variation des activités de NiF₂ et de F⁻ dans chacun des sels. Cette variation témoigne de la solvation des noyaux lourds dans ces mélanges. Afin de confirmer cette relation entre solvation du noyau lourd et modification du potentiel, ce dernier est mesuré pour deux compositions différentes de LiF-ZrF₄. Le résultat est présenté figure 3.7.

D'après les résultats de solvation reportés dans la littérature [43] le fluorure de zirconium, dans un sel LiF-ZrF₄ de composition 50-50 mol%, serait solvato par 5 ou 6 anions fluorures tandis que pour une proportion de 70-30 mol%, la complexation se fait avec 7 anions fluorures. Ceci montre que la quantité de fluorures libres est plus importante dans le mélange de composition 70-30 mol%. Le sel est donc plus acide pour une composition de 50-50 mol%. Donc, plus la quantité de LiF est importante, plus le sel est basique.

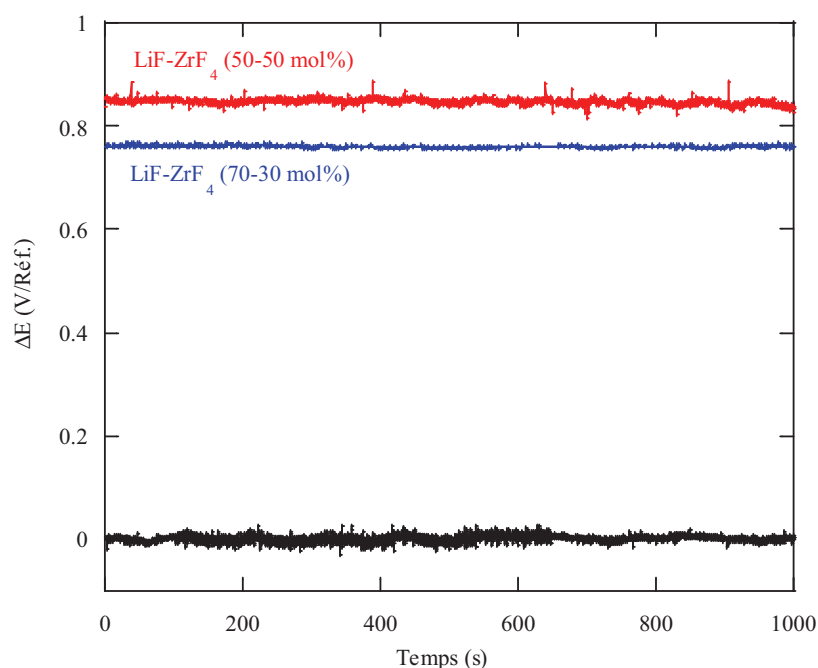


Figure 3.7 : Potentiels enregistrés à 605 °C, en noir FLiNaK, en rouge LiF-ZrF₄ (50-50 mol%), en bleu LiF-ZrF₄ (70-30 mol%).

I.2.d. Etablissement d'une échelle relative de fluoro-acidité

A partir des mesures de différences de potentiel et en utilisant la relation (17), il est possible de construire une échelle présentant l'acidité relative des fluorures fondus par rapport au FLiNaK. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.8.

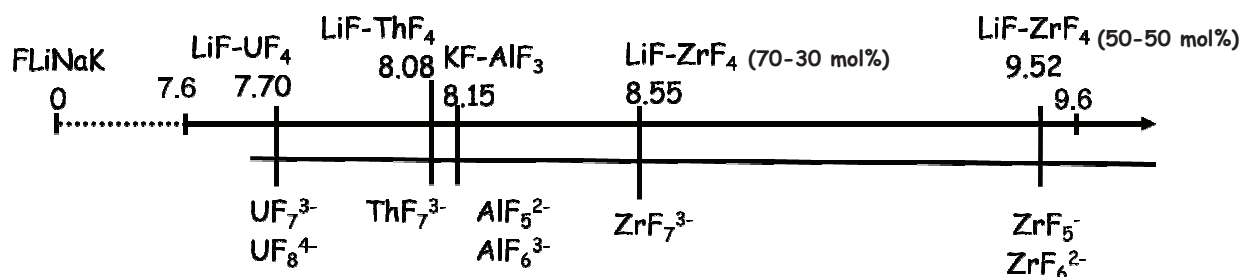


Figure 3.8 : Echelle relative de fluoroacidité, le sel FLiNaK est le sel référence.

Cette figure montre l'influence du fluorure alcalin pour des compositions de sel identiques. Ainsi plus la quantité de fluorure de lithium est importante, plus le sel est basique. Cette figure permet également une comparaison du caractère solvo-acide des différents éléments présentés précédemment, pour une même quantité de fluorure de lithium. Ainsi, ZrF₄ est le fluorure le plus acide, suivi par AlF₃ puis par ThF₄. Enfin UF₄ est le plus basique de ces fluorures. La solubilisation des cations métalliques devrait donc être plus difficile en milieu très acide. Cette propriété nécessite néanmoins d'être confirmée par l'expérience. Il serait également nécessaire de vérifier que la même tendance est observée lorsqu'un autre couple rédox est utilisé.

La littérature [43]-[47] nous permet d'associer à cette échelle quelques données de solvation des noyaux lourds de chaque mélange. Concernant les éléments au degré d'oxydation IV (Th, U, Zr), les données montrent, pour des fluoroacidités proches, des sphères de solvation identiques avec un équilibre entre 7 et 8 ions fluorures autour du noyau. Une étude sur différentes compositions des sels LiF-ThF₄ et LiF-UF₄ devrait permettre de confirmer la tendance mise en avant par l'évolution de la solvation dans les mélanges LiF-ZrF₄.

II. Comportement électrochimique et complexation du fluorure de thorium en milieu LiCl-KCl

Deux raisons principales ont conduit à étudier le sel LiCl-KCl. La principale raison est une difficulté d'approvisionnement en fluorure de thorium qui a contraint à limiter les quantités de thorium utilisé lors de des expériences concernant la préparation des nappes métalliques (cf. chapitre 4). D'autre part, il s'agit d'un des sels envisagés pour les phases de desextraction des lanthanides du procédé de traitement du combustible du réacteur à sels fondus. Nous avons alors choisi de travailler en utilisant ThF_4 en tant que soluté dans un sel bien connu, l'eutectique LiCl-KCl. Par ailleurs, ce sel a permis de réaliser l'étude de la complexation du thorium par les fluorures.

II.1. Caractéristiques du sel LiCl-KCl

La composition choisie pour cette étude est celle de l'eutectique LiCl-KCl 58,8-41,2 mol%. Pour cette composition la température de fusion est de 350 °C. La température choisie pour les expériences est de 500 °C.

Les potentiels des espèces susceptibles de se réduire dans ce sel, c'est-à-dire Li(I) et K(I), sont calculés par la relation de Nernst (cf. paragraphe I.1, relation (1)). Les potentiels de réduction calculés à partir des données thermodynamique de la littérature [34] et en tenant compte des fractions molaires de LiCl et KCl dans le sel fondu sont respectivement de $-3,61 \text{ V}/(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ pour LiCl et $-3,80 \text{ V}/(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ pour KCl. Par déduction, les limites du domaine d'activité, observées sur électrode inerte, sont la réduction du lithium pour la limite inférieure et l'oxydation des chlorures en chlore gazeux pour la limite supérieure.

Le voltammogramme expérimental enregistré dans le mélange eutectique LiCl-KCl (figure 3.9) présente un domaine d'électro-activité de 3,72V. Le couple de référence utilisé est le système redox AgCl/Ag , le montage expérimental est décrit dans l'annexe B. En accord avec les calculs thermodynamiques, la limite inférieure a été attribuée à la réduction du lithium (I) en lithium (0) ($-2,57 \text{ V}/\text{Réf}$) et la limite supérieure ($1,15 \text{ V}/\text{Réf.}$) à l'oxydation des chlorures en chlore gazeux Cl_2 . La relation de Nernst permet de calculer un coefficient d'activité de 0,29 pour LiCl. Le coefficient d'activité donné dans la littérature [48-51] est de 0,63. La différence s'explique par la présence d'une surtension d'oxydation des chlorures en chlores sur électrodes de tungstène. Cette surtension peut être calculée en appliquant la loi de

Nernst avec le coefficient d'activité de LiCl de la littérature. Une surtension de 200 mV est donc observée lors de l'oxydation des ions chlorures sur électrode de tungstène.

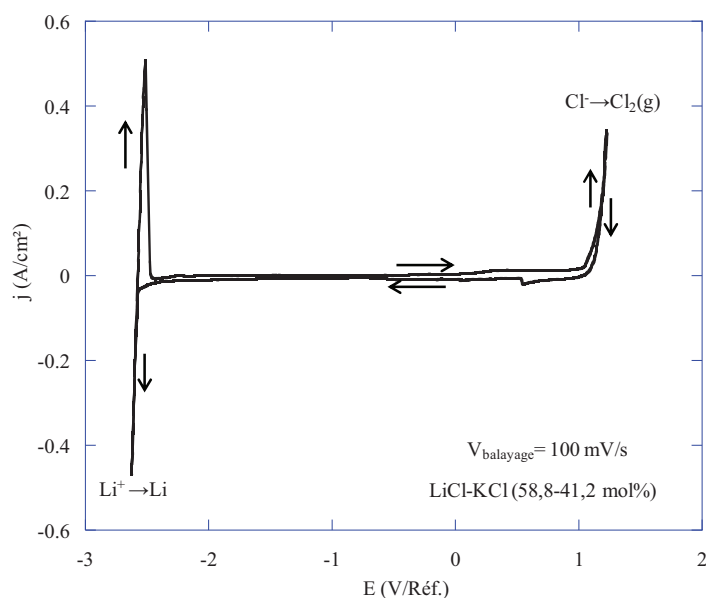


Figure 3.9 : Voltammogramme cyclique, enregistré à 100 mV/s, dans le sel fondu LiCl-KCl (58,8-41,2 mol%) à 500°C sur électrode indicatrice de W. Le couple Ag^+/Ag est le couple de référence.

II.2. Comportement du fluorure de thorium en milieu LiCl-KCl

II.2.a. Etude thermodynamique

L'introduction d'une espèce fluorure dans un sel chlorure pose la question de la forme stabilisée de cette espèce. Dans cette étude, le thorium (IV) est introduit sous forme ThF_4 . Plusieurs composés du thorium sont susceptibles d'être stable à différents degrés d'oxydation (0), (II), ou (IV). Une première approche thermodynamique consiste à calculer les potentiels standards des différents couples redox possibles. Le système de référence étant Cl_2/Cl^- , seul le potentiel des couples redox composés de chlorures pourra être calculé. Ces potentiels standards sont calculés à partir de l'enthalpie de Gibbs de la réaction redox, méthodologie présentée au paragraphe III.2.a du chapitre 2. Le tableau 3.2 regroupe l'ensemble des réactions redox considérées, la relation de Nernst correspondante, et les valeurs des potentiels calculées.

Tableau 3.2 : Réactions électrochimiques (et réactions chimiques correspondantes) considérées pour le calcul thermodynamique du potentiel des espèces thorium en milieu LiCl-KCl à 500°C. Les potentiels sont donnés en $V/(Cl_2/Cl^-)$

Couple	Système électrochimique et réaction chimique	E° (V)	Relation de Nernst/K
ThF ₄ /ThCl ₄	ThF ₄ +4LiCl→ThCl ₄ +4LiF		$K = 1,07.10^{-8}$
ThCl ₄ /ThCl ₂	ThCl ₄ + 2e ⁻ →ThCl ₂ +2Cl ⁻ ThCl ₄ →ThCl ₂ +Cl ₂ (g)	-1,81	$E_1 = E_{ThCl_4/ThCl_2}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{a(ThCl_4)}{a(ThCl_2)}$
ThCl ₄ /Th	ThCl ₄ + 4e ⁻ →Th+4Cl ⁻ ThCl ₄ →Th+2Cl ₂ (g)	-2,48	$E_2 = E_{ThCl_4/Th}^0 + \frac{2,3RT}{4F} \log \frac{a(ThCl_4)}{a(Th)}$
ThCl ₂ /Th	ThCl ₂ + 2e ⁻ →Th+2Cl ⁻ ThCl ₂ →Th+1/2Cl ₂ (g)	-3,15	$E_3 = E_{ThCl_2/Th}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log \frac{a(ThCl_2)}{a(Th)}$
LiCl/Li	LiCl + e ⁻ →Li + Cl ⁻ LiCl→Li+1/2Cl ₂ (g)	-3,57	$E_4 = E_{LiCl/Li}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log a(LiCl)$

Les données thermodynamiques nous indiquent que dans le domaine d'électroactivité de LiCl-KCl, les degrés d'oxydation (IV), (II) et (0) du thorium peuvent être observés. Cependant, parmi les études expérimentales reportées dans la littérature, seul Yanagi [52] a mis en évidence le degré d'oxydation (II). Les autres auteurs [53]-[56] ne mettent en évidence que les degrés d'oxydation (IV) et (0).

Par ailleurs, les calculs thermodynamiques montrent que l'enthalpie libre de formation de ThCl₄ à partir de ThF₄ est positive. A priori, le thorium introduit sous forme ThF₄ en milieu LiCl-KCl ne formera pas ThCl₄.

II.2.b. Comportement électrochimique de ThF₄ en milieu chlorure.

Une concentration connue de ThF₄ est ajoutée au mélange eutectique LiCl-KCl (58,8-41,2 mol%). La figure 3.10 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés avant et après l'ajout.

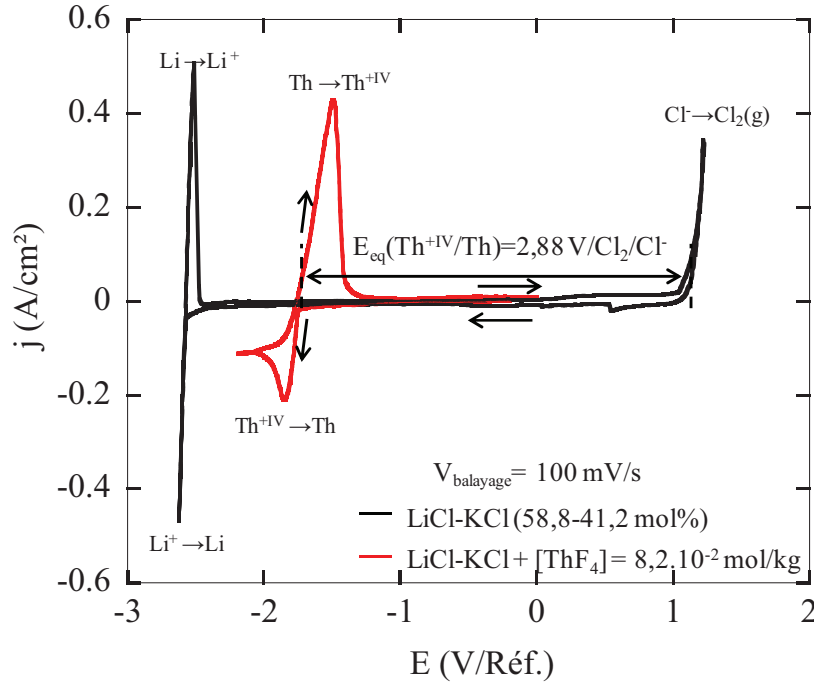


Figure 3.10 : Voltammogrammes cycliques, enregistrés à 100 mV/s à 500 °C sur électrode indicatrice de W dans LiCl-KCl (58,8-41,2 mol%) (en noir) et après ajout de $x(\text{ThF}_4) = 4,54 \cdot 10^{-3}$ (en rouge).

Après ajout de ThF_4 , un seul système électrochimique est observé. Il est caractérisé par la présence d'un pic de réduction à -1,76 V/Réf. observé au cours du balayage aller. Un pic d'oxydation est observé lors du balayage retour dont l'allure correspond à l'oxydation d'un solide déposé sur l'électrode au cours du balayage aller. On en déduit que le pic de réduction peut être attribué à la réduction des ions thorium (IV) en thorium (0). Seul le système Th(IV)/Th est observé, confirmant ainsi les études expérimentales précédemment citées. En milieu LiCl-KCl, aucune forme stable du thorium au degré d'oxydation (II) n'a été mise en évidence.

La mesure du potentiel expérimental, $E_{\text{Eq}}(\text{Th(IV)/Th})$, par rapport au système Cl_2/Cl^- permet de déterminer le coefficient d'activité du thorium dans ce sel. En effet, il a été mis en évidence la réaction électrochimique suivante :



Caractérisée à l'équilibre par la relation de Nernst :

$$E_{\text{Eq}}(\text{Th(IV)/Th}) = E_{(\text{Th(IV)/Th})}^0 + \frac{2,3 RT}{4F} \log a(\text{ThF}_4) \quad (19)$$

Avec $a(\text{Th})=1$

Sachant que :

$$a(\text{ThF}_4) = x(\text{ThF}_4) \cdot \gamma(\text{ThF}_4) \quad (20)$$

La combinaison des relations (19) et (20) conduit à :

$$E_{\text{Eq}}(\text{Th(IV)/Th}) = E_{(\text{Th(IV)/Th})}^0 + \frac{2,3 RT}{4F} \log x(\text{ThF}_4) \gamma(\text{ThF}_4) \quad (21)$$

Pour une concentration de ThF_4 de $8,2 \cdot 10^{-2}$ mol/kg (soit une fraction molaire de ThF_4 de $4,56 \cdot 10^{-3}$), E_{Eq} mesuré est égal à $-2,88 \text{ V}/(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ (cf. figure 3.10). Le potentiel de réduction thermodynamique E^0 de Th (IV) en Th (0) en milieu chlorures est de $-2,48 \text{ V}/(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ (Tableau 3.2).

La valeur du coefficient d'activité de ThF_4 dans les chlorures peut donc être déduite (relation (21)) : $\log \gamma(\text{ThF}_4) = -8,1$. Les études expérimentales de L. Cassayre [53] ont permis de calculer un coefficient d'activité : $\log \gamma(\text{ThCl}_4)$ de $-3,17$.

Ces études confirment l'étude thermodynamique, et la grande stabilité de ThF_4 par rapport à ThCl_4 .

II.2.c. Complexation du thorium par les fluorures.

Le thorium (IV) étant solvaté par les ions fluorures, des additions contrôlés de fluorures (sous forme LiF) sont effectuées afin d'étudier leur influence sur le comportement électrochimique, ce qui donnera une indication sur la complexation du thorium par ces ions. Le principe est inspiré de travaux antérieurs ;[51] et [57]-[59]. La figure 3.11 présente les voltammogrammes cycliques enregistrés après chaque ajout de fluorure.

La superposition des voltammogrammes cycliques, présentée sur la figure 3.11, met en évidence deux phénomènes :

- Un déplacement du potentiel E_{eq} vers des potentiels plus petits est observé après les ajouts successifs d'ions fluorures. Ce déplacement traduit un accroissement de la stabilité du thorium(IV) dans le sel fondu.

- Une diminution du courant de pic est également observée. Cette diminution peut être liée à la diminution de la valeur du coefficient de diffusion de l'espèce réduite ou peut correspondre à une modification de la surface de l'électrode au cours du temps.

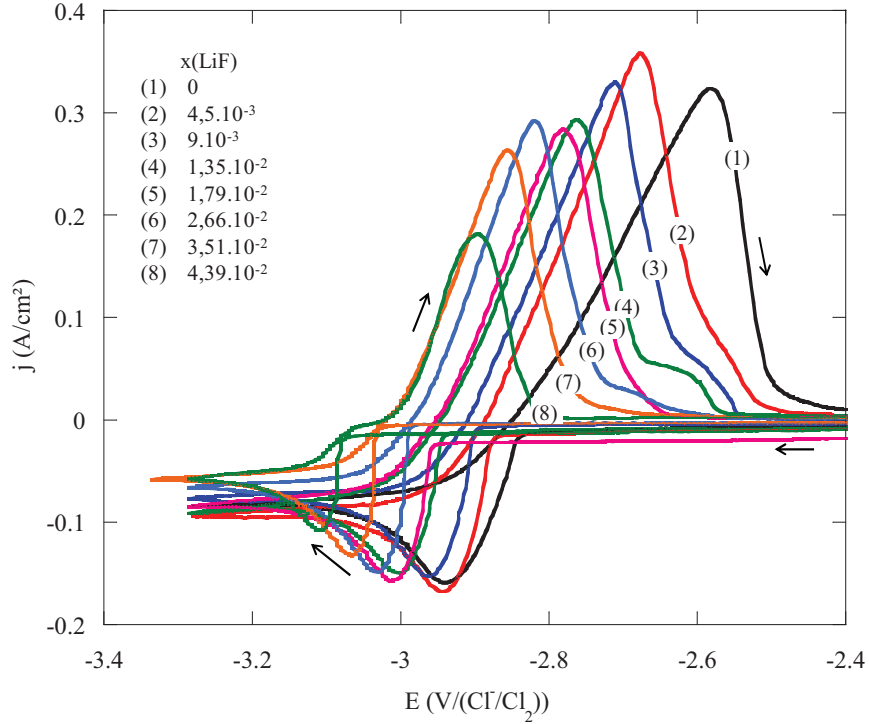


Figure 3.11 : Voltammogrammes cycliques, enregistrés à 500°C pour une vitesse de 100mV/s pour différents ajouts de LiF dans un sel LiCl-KCl contenant $x(\text{ThF}_4)=4,54 \cdot 10^{-3}$ sur une électrode indicatrice de W.

Une analyse des courbes reposant sur une combinaison de plusieurs relations est effectuée. Les lois de conservations de masses, les équilibres thermodynamiques, ainsi que la relation de Nernst sont exploités.

Dans un premier temps, nous considérons la formation préférentielle d'un unique complexe, selon l'équation (22).



Cet équilibre est caractérisé par la constante K, décrite par la relation (23).

$$K = \frac{x(\text{ThF}_{(4+n)}^{n-})}{x(\text{ThF}_4)x(\text{F})^n} \quad (23)$$

Les coefficients d'activité, ainsi que la fraction molaire de Li^+ sont intégrés à la constante K. En considérant que le thorium (IV) est sous forme ThF_4 ou $\text{ThF}_{(4+n)}^{n-}$, l'équation de conservation de masse, décrite par la relation (24), peut être définie.

$$x(\text{Th(IV)})_i = x(\text{ThF}_4) + x(\text{ThF}_{(4+n)}^{n-}) \quad (24)$$

La combinaison des relations (22) et (23) nous amène à la relation (25).

$$x(\text{Th(IV)})_i = x(\text{ThF}_4)[1 + K x(\text{F})^n] \quad (25)$$

La relation de Nernst pour le système redox ThF_4/Th est donné par :

$$E_{\text{Eq}}(\text{ThF}_4/\text{Th}) = E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}^{\text{0app}} + \frac{2,3 RT}{4F} \log x(\text{ThF}_4) \quad (26)$$

La combinaison des relations (25) et (26) nous permet d'obtenir une équation finale (27).

$$E_{\text{Eq}}(\text{ThF}_4/\text{Th}) = E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}^{\text{0app}} + \frac{2,3 RT}{4F} \log \frac{x(\text{Th(IV)})_i}{[1 + K x(\text{F})^n]} \quad (27)$$

$$\text{Avec } E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}^{\text{0app}} = E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}^0 + \frac{2,3 RT}{4F} \log \gamma(\text{ThF}_4) \quad (28)$$

$$\text{Avec } E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}^0 = -2,48 \text{ V et } E_{(\text{ThF}_4/\text{Th})}^{\text{0app}} = -2,78 \text{ V}$$

La relation ainsi établie décrivant E_{Eq} en fonction de la fraction molaire de LiF est utilisée pour simuler les points expérimentaux.

La mesure de E_{eq} pour différentes teneurs en LiF est déduites de l'analyse des voltammogrammes (figure 3.11). La meilleure simulation a été obtenue avec les valeurs suivantes :

- $\log K = 8,8$
- $n = 3,5$

Cette simulation permet d'estimer la quantité de fluorures engagés dans la sphère de solvation du thorium (IV). Cette sphère est composée de 7,5 ions F^- , les formes ThF_7^{3-} et ThF_8^{4-} sont probablement en équilibre.

Les voltammogrammes de la figure 3.11 montrent également une modification de la valeur du courant de pic. Une possible explication est la variation du coefficient de

diffusion de la forme solvatée du thorium (IV) en fonction du nombre d'anions fluorures engagés.

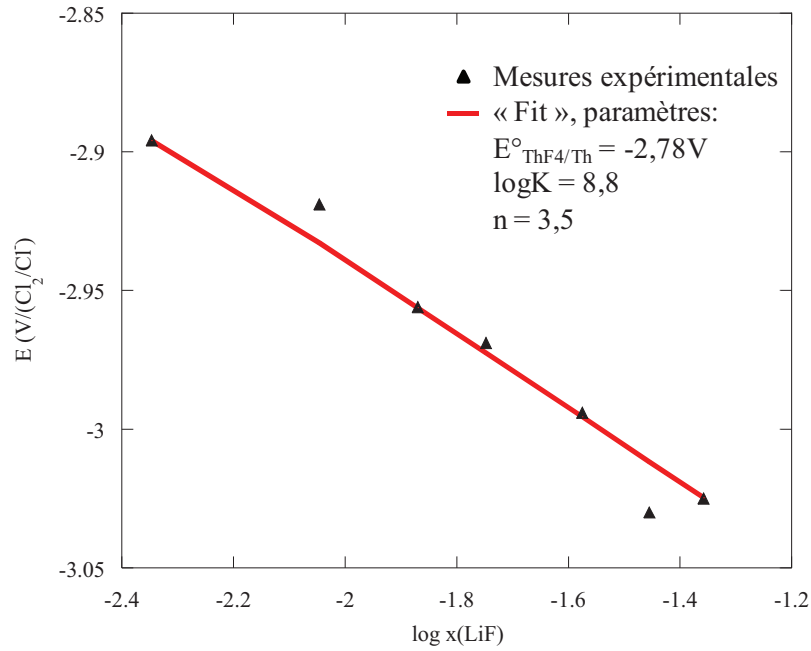


Figure 3.12 : Valeurs de potentiel E_{eq} mesurés pour différentes fraction molaire de LiF à 500 °C dans un sel LiCl-KCl contenant ThF_4 ($x(ThF_4) = 4,54 \cdot 10^{-3}$). En noir points expérimentaux (issus de l'analyse des voltammogrammes cycliques, en rouge : simulation des mesures à l'aide de la relation (26).

II.2.d. Coefficient de diffusion du thorium (IV)

Le coefficient de diffusion du thorium (IV) dans LiCl-KCl peut être déterminé par l'analyse des voltammogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage (figure 3.13), en utilisant la relation déduite pour un système soluble-insoluble par Berzins et Delahay [60][62] :

$$i_p = -0,61 \cdot \left[\frac{(nF)^3}{RT} \right]^{1/2} \cdot C \cdot S \cdot (D \cdot v)^{1/2} = \Gamma \cdot v^{1/2} \quad (29)$$

Dans laquelle, I_p est le courant de pic (en A), C la concentration en espèces électro-actives (en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$), S la surface de l'électrode (en cm^2), D le coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et v la vitesse de balayage ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$).

La variation du courant de pic i_p mesuré en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage est donné figure 3.14 pour différentes teneurs en LiF.

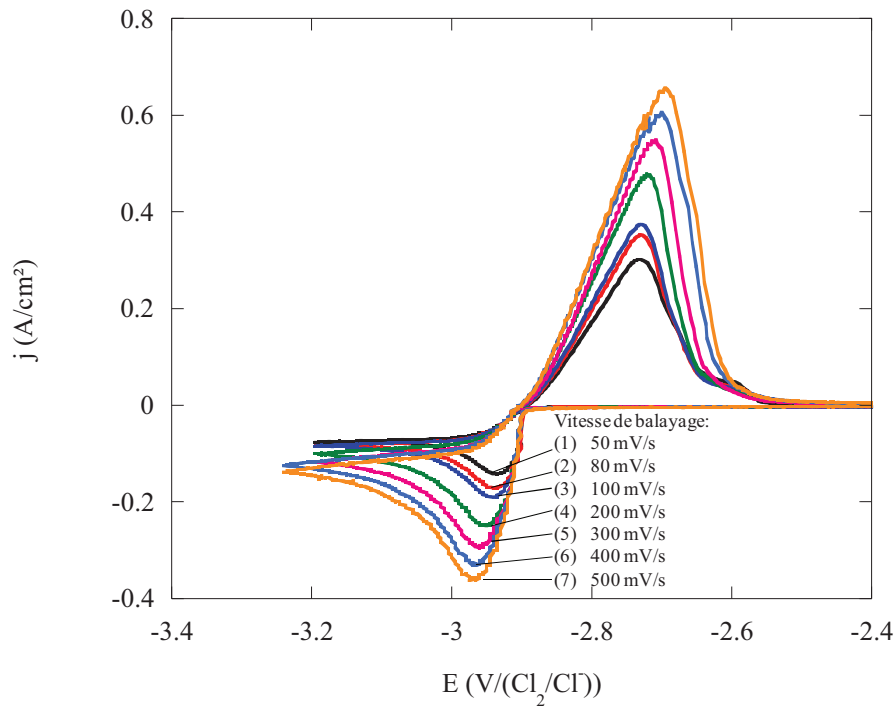


Figure 3.13 : Voltammogrammes cycliques, enregistrés à 500°C pour différentes vitesses de balayage pour $x(\text{LiF})=2,66.10^{-2}$ de LiF dans un sel LiCl-KCl contenant $x(\text{ThF}_4)=4,54.10^{-3}$ sur une électrode indicatrice de W.

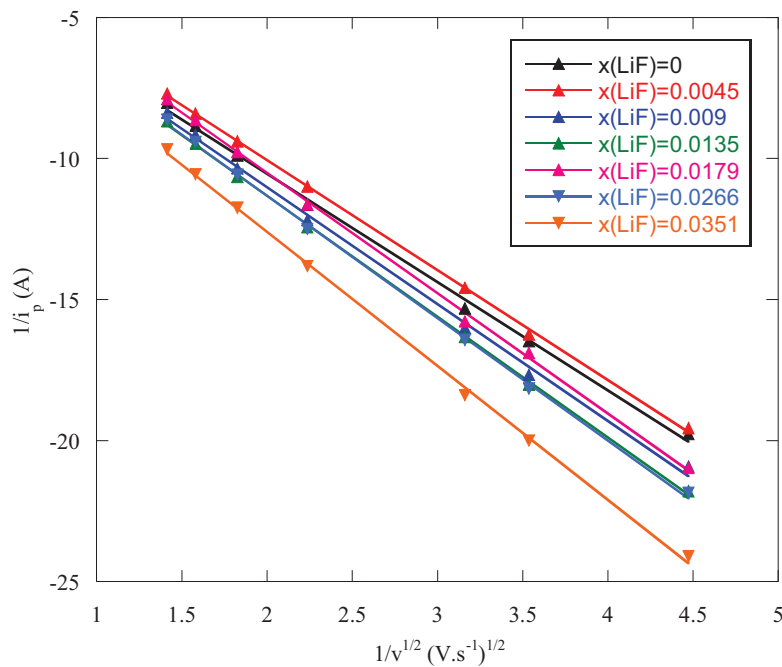


Figure 3.14 : Variation de l'inverse du courant de pic $1/i_p$ en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage pour différentes fractions molaires de LiF dans un sel LiCl-KCl contenant une fraction molaire de ThF_4 de $4,54.10^{-3}$ à 500 °C.

La figure 3.14 montre une variation linéaire du courant de pic en fonction de l'inverse de la racine carrée de la vitesse de balayage pour chaque fraction molaire de LiF. Cette figure montre également que ces variations ne passent pas par l'origine, mettant ainsi en avant l'existence d'un second phénomène, autre que la diffusion, contribuant au mécanisme de transfert de charge, probablement une réaction chimique de décomplexation ou d'adsorption. Cette étape supplémentaire limitante contribue donc à la variation du courant avec le potentiel. Il peut être montré que, dans ce cas, en régime stationnaire le courant limite s'exprime selon la relation (30) [63].

$$i_{\text{limite}} = nFS \frac{D/\delta K}{D/\delta + K} \quad (30)$$

Dans cette expression, le terme K correspond à la constante cinétique de l'étape limitante supplémentaire. Le terme D/δ représente la diffusion de l'espèce impliquée. Il est possible de séparer mathématiquement les deux contributions en utilisant l'inverse du courant limite, c'est-à-dire la relation (31)

$$\frac{1}{i_{\text{limite}}} = \frac{1}{nFS} \left(\frac{1}{K} + \frac{1}{D/\delta} \right) \quad (31)$$

En procédant par analogie avec l'expression du courant de pic (29), on peut supposer différencier les contributions des deux phénomènes. On écrit alors :

$$\frac{1}{i_p} = \chi + \frac{1}{Fv^{1/2}} \quad (32)$$

Où χ représente la contribution du second phénomène au courant de pic i_p . L'analyse de la variation de $1/i_p$ en fonction de $1/v^{1/2}$ (figure 3.15) permet de déterminer les valeurs de χ pour les différentes fractions molaires de LiF étudiées.

Les valeurs de χ obtenues, une correction du courant de pic mesuré peut être effectuée afin de soustraire l'influence du second phénomène. La relation (33) nous donne l'expression de ce courant corrigé.

$$i_{p\text{cor}} = \frac{1}{(1/i_p - \chi)} = Fv^{1/2} \quad (33)$$

La figure 3.15 représente la variation du courant corrigé $i_{p,cor}$ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Cette figure montre une variation linéaire passant par l'origine pour chaque fraction molaire de LiF, confirmant ainsi une dépendance exclusive à la diffusion. La pente de ces droites permet de déterminer les valeurs des coefficients de diffusion. Le tableau 3.3 récapitule les différentes valeurs déterminées graphiquement à partir des figures 3.14 et 3.15.

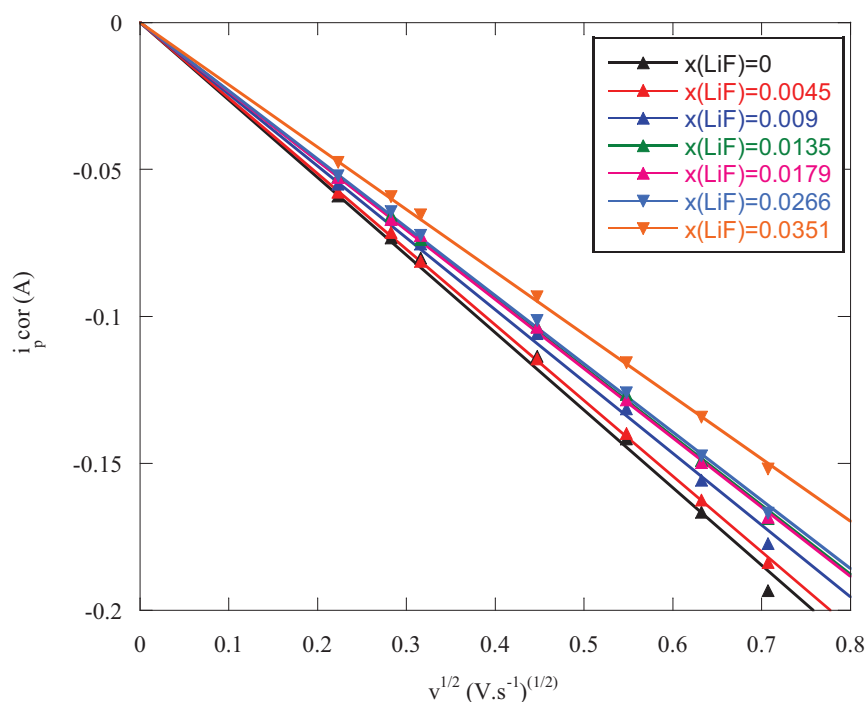


Figure 3.15 : Variation du courant de pic corrigé $i_{p,cor}$ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage pour différentes fractions molaires de LiF dans un sel LiCl-KCl contenant une fraction molaire de ThF_4 de $4,54 \cdot 10^{-3}$ à 500°C .

Tableau 3.3 : Bilan des différentes valeurs déterminées par régression linéaire permettant le calcul des coefficients de diffusion.

$x(\text{LiF})$	χ	Γ	$D \text{ (cm}^2\text{/s)}$
0	-2,84	-0,26366	$4,62 \cdot 10^{-6}$
$4,5 \cdot 10^{-3}$	-2,2465	-0,2571	$4,40 \cdot 10^{-6}$
$9 \cdot 10^{-3}$	-2,7340	-0,24425	$3,97 \cdot 10^{-6}$
$1,35 \cdot 10^{-2}$	-2,7530	-0,23470	$3,66 \cdot 10^{-6}$
$1,79 \cdot 10^{-2}$	-1,9629	-0,23552	$3,69 \cdot 10^{-6}$
$2,66 \cdot 10^{-2}$	-2,6310	-0,23213	$3,58 \cdot 10^{-6}$
$3,5 \cdot 10^{-2}$	-3,0952	-0,21191	$2,99 \cdot 10^{-6}$

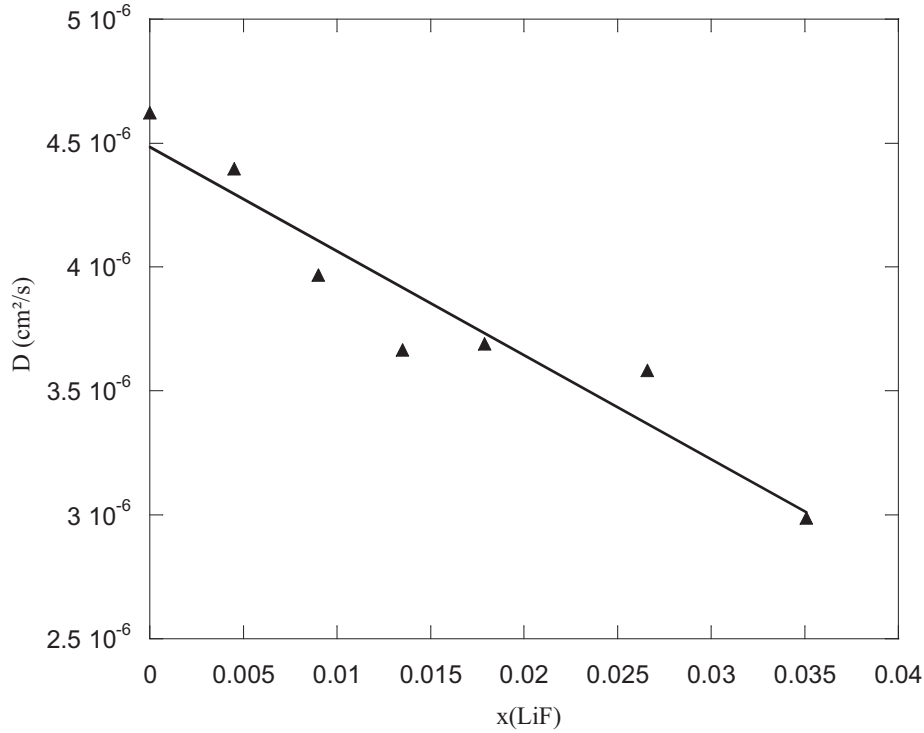


Figure 3.16 : Variation du coefficient de diffusion de Th(IV) en fonction de la fraction molaire de LiF présent dans le sel LiCl-KCl à 500 °C.

La figure 3.16 présente la variation du coefficient de diffusion du thorium (IV) en fonction de la fraction molaire de LiF ajoutée au sel LiCl-KCl. La loi de Stokes-Einstein (relation (34)) montre que le coefficient de diffusion d'une espèce est fonction de son rayon ionique.

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A} \quad (34)$$

Ici, l'évolution du coefficient de diffusion de Th(IV) avec l'ajout de LiF semble montrer une augmentation de la taille de son rayon ionique et donc de la sphère de solvation du thorium (IV).

Conclusion

La connaissance des propriétés acido-basiques de mélanges fondus d'intérêt est un atout dans la maîtrise et la compréhension des procédés. La méthode potentiométrique que nous avons proposée pour évaluer la fluoro-acidité des milieux fluorures fondus permet une

comparaison et un classement relatif des propriétés acido-basiques des sels fluorures. L'échelle ainsi construite est cohérente avec les données de solvations existantes. L'objectif actuel est de montrer par une étude complémentaire, évaluant la solubilité des solutés dans ces milieux, la possibilité d'établir un parallèle entre fluoro-acidité et solubilité

Par ailleurs, l'étude électrochimique du fluorure de thorium en milieu chlorure a permis de confirmer les données de solvations par la mise en évidence, pour une composition de 77,5-22,5 mol%, d'une sphère de solvation à 7,5 anions fluorures, c'est-à-dire un équilibre entre ThF_7^{3-} et ThF_8^{4-} .

Le domaine d'électro-activité des sels étudiés et le positionnement des systèmes Li(I)/Li et Th(IV)/Th dans ces milieux ont montré que les sels LiF-ThF₄ et LiCl-KCl pouvaient être utilisés pour la préparation des phases métallique Bi-Li et Bi-Th préconisées dans le retraitement. La principale différence réside dans la consommation de thorium puisque dans un cas, ThF₄ est une partie du solvant (sel LiF-ThF₄), dans le second cas, ThF₄ est un soluté dissous dans un sel chlorure. Les méthodes de préparation de ces phases métalliques sont abordées dans le prochain chapitre.

Chapitre 4:

Méthodes de préparation d'une phase métallique de bismuth

Dans le concept de réacteur à sels fondus, le traitement du combustible est constitué de plusieurs étapes d'extraction réductrice. Cette technique consiste à mettre en contact le sel à retraiter et une phase métallique de bismuth liquide, notée Bi, contenant un élément réducteur.

La réaction d'oxydo-réduction se produisant au contact des deux phases, fluorures fondus et métal liquide, est décrite par les réactions (1) et (2), et met en jeu le réducteur lithium, et/ou thorium, retenus dans le cadre du retraitement du sel du MSFR.



La réaction oxydo-réductrice se produit entre l'élément à extraire M et l'élément réducteur. Les propriétés chimiques et redox de ce dernier, ainsi que sa fraction molaire dans la phase métallique jouent un rôle essentiel dans le procédé, ainsi que l'étude analytique du chapitre 2 l'a montré. Les réactions (1) et (2) montrent également que la solubilité des éléments réducteurs, thorium et/ou lithium, dans la phase de bismuth est une donnée importante. En effet, en cas de faible solubilité, c'est-à-dire dans le cas où la quantité de réducteur est insuffisante pour réagir quantitativement avec MF_z , le rendement maximal de l'extraction ne pourra pas être atteint.

Ce chapitre présente les différentes méthodes de préparation des phases métalliques, Bi-Th et Bi-Li, destinées au procédé d'extraction des actinides et des lanthanides et le choix final qui a été fait.

I. Solubilité du lithium et du thorium dans le bismuth

1.1. Solubilité du thorium dans le bismuth

Le système binaire bismuth-thorium a été peu étudié. Les quelques données disponibles sont rassemblées sur la figure 4.1 [64]-[66].

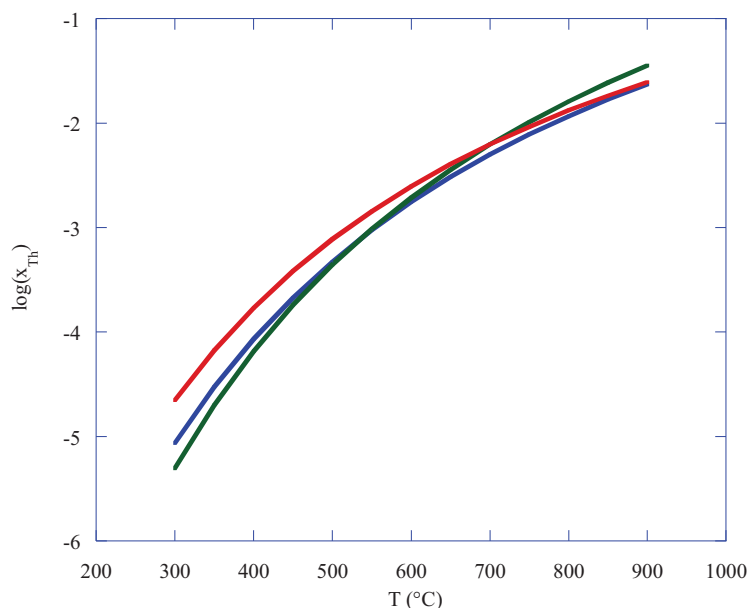


Figure 4.1 : Solubilité du thorium dans une nappe de bismuth liquide en fonction de la température. En rouge [59], en bleu [58], en vert[57].

Ces études montrent que pour une phase métallique à 600 °C, la fraction molaire de thorium maximale se situe entre $1,76 \cdot 10^{-3}$ et $2,48 \cdot 10^{-3}$, soit une valeur moyenne de $2 \cdot 10^{-3}$. Cette très faible solubilité de Th dans le bismuth est le facteur limitant dans la faisabilité de l'extraction des lanthanides et des actinides.

D'après l'étude de Smith [67], la solubilité du thorium dans le bismuth est influencée par la fraction molaire de lithium (0) dans la phase métallique. En effet, lorsque la nappe de bismuth liquide contient du lithium, la solubilité du thorium est augmentée. D'après Smith, pour 5,4 mol% de lithium, la fraction molaire maximale de thorium est de $2,25 \cdot 10^{-2}$, soit une augmentation d'un facteur 10 à 600 °C.

1.2. Solubilité du lithium dans le bismuth

Le système bismuth-lithium (Bi-Li) a, quant à lui, fait l'objet d'études plus complètes, permettant la construction du diagramme de phase, présenté figure 4.2.

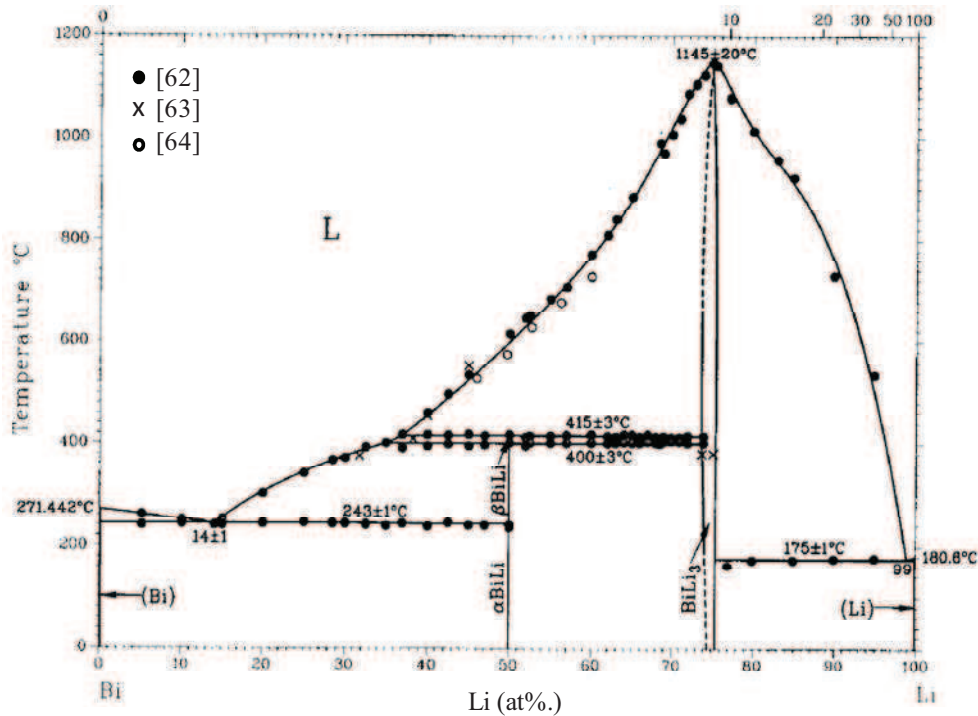


Figure 4.2 : Diagramme de phase du système binaire lithium-bismuth [68]. Données issues de la littérature :

•Grube [69], x Foster [70], o Weppner [71].

Ce diagramme de phase présente plusieurs points intéressants, notamment :

- Un point eutectique pour une composition de 14 at%. de lithium, avec une température de fusion de 243 °C,
- Un point peritectique à 37 at%. de lithium, dont la température de fusion est de 415°C,
- Un second eutectique pour 99 at%. de lithium, dont la température de fusion est de 175°C.

Ce diagramme met également en évidence d'importantes gammes de compositions pour lesquelles l'alliage est liquide à la température de travail (600°C). Ainsi, si l'on considère une marge de 100°C entre température de fusion de l'alliage et température du système, une nappe de bismuth liquide peut contenir entre 0 et 45 at%. de lithium pour les alliages les moins concentrés en lithium, et entre 95 et 99 at% pour les alliages les plus concentrés. L'étude analytique du chapitre 2 montre que les alliages contenant entre 0 et 10 at%. de lithium sont suffisant pour obtenir l'extraction désirée.

II. Préparation d'un solvant métallique Bi-Th

II.1. Electrolyse sur bismuth dans un sel LiF-ThF_4 (77-23mol%)

Cette méthode consiste en la préparation d'une phase métallique par électrolyse du solvant, LiF-ThF_4 , sur une électrode de travail de bismuth liquide [29].

Le domaine d'électro-activité du sel fondu LiF-ThF_4 est enregistré sur électrodes inertes (W en réduction, Au en oxydation) et sur électrode liquide (Bi).

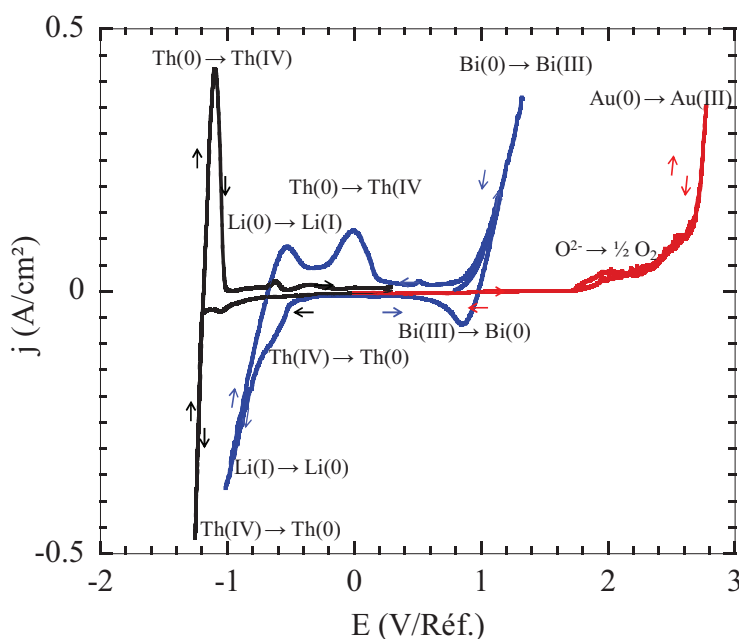


Figure 4.3 : Voltammogrammes cycliques enregistrés à 100 mV/s, dans le sel LiF-ThF_4 (77-23mol%) à 600°C.
En noir sur tungstène, en rouge sur or, en bleu sur bismuth.

Les voltammogrammes présentés figure 4.3 montrent les domaines d'électro-activités enregistrés sur électrodes de tungstène, d'or et de bismuth. Les courbes obtenues sur électrodes inertes (W et Au) ayant été décrites dans le chapitre précédent, seule celle enregistrée sur électrode liquide de bismuth sera étudiée. L'oxydation de ce dernier vers les potentiels les plus élevés marque la limite supérieure du domaine d'électro-activité. Vers les potentiels les plus bas, la réduction se décompose en deux étapes :

- Réduction du thorium à -0,5 V/Réf.,
- Réduction du lithium à -0,7 V/Réf.

Contrairement à ce qui était attendu, le mur de réduction observé sur électrode liquide de bismuth ne correspond pas à la réduction de Th(IV). En effet, sur électrode de bismuth seule une vague de réduction de Th(IV) est observée. Cette vague traduit soit une cinétique de diffusion faible du thorium (0) dans le bismuth, soit un blocage à l'interface. La limite du domaine d'électro-activité sur électrode de bismuth liquide correspond à la réduction du lithium.

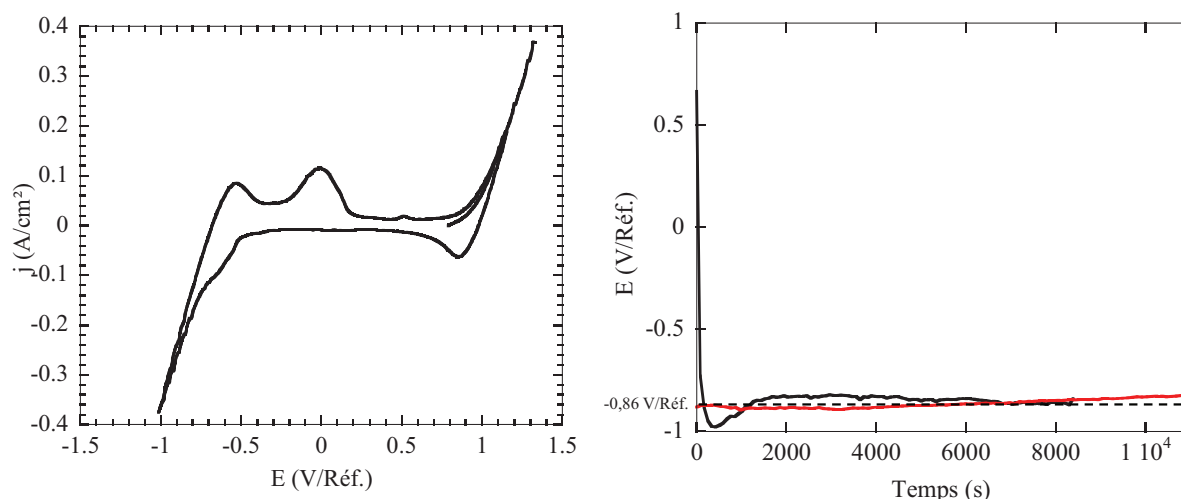


Figure 4.4 : *A gauche : voltammogramme cyclique sur électrode de bismuth liquide dans LiF-ThF₄ (77-23mol%) à 600°C à 100 mV/s. A droite : chronopotentiogramme à -0,35 A/cm² pendant 2h30 (2937 C), en rouge, et pendant 3h (3780 C), en noir.*

La chronopotentiométrie présentée à droite sur la figure 4.4 montre que le potentiel, pour un courant imposé de -0,35 A/cm², se stabilise autour de -0,86 V/Réf., ce qui nous situe dans le mur de réduction du solvant.

Une analyse ICP-AES des échantillons montre la présence de lithium et de thorium solubilisé dans le bismuth. Cette expérience confirme que l'électrolyse sur bismuth permet la réduction du thorium mais également du lithium. Ainsi le sel LiF-ThF₄ ne permet pas de réduire sélectivement thorium ou lithium. En conséquence, et afin d'étudier les phases Bi-Li et Bi-Th indépendamment, un autre sel fondu est envisagé.

II.2. Electrolyse sur bismuth dans un sel LiCl-KCl-ThF_4

D'autres électrolytes sont envisagés afin d'obtenir une nappe de bismuth ne contenant qu'un seul réducteur. Une première étude est effectuée dans le sel LiCl-KCl (58,8-41,2mol%) à 500 °C. Ce sel permet l'utilisation de petites quantités de fluorure de thorium (soluté) et a permis de compenser un problème ponctuel dans l'approvisionnement du ThF_4 .

Préalablement à l'électrolyse, une étude par voltamétrie cyclique permet d'identifier les potentiels de réduction du thorium et du lithium dans ce sel.

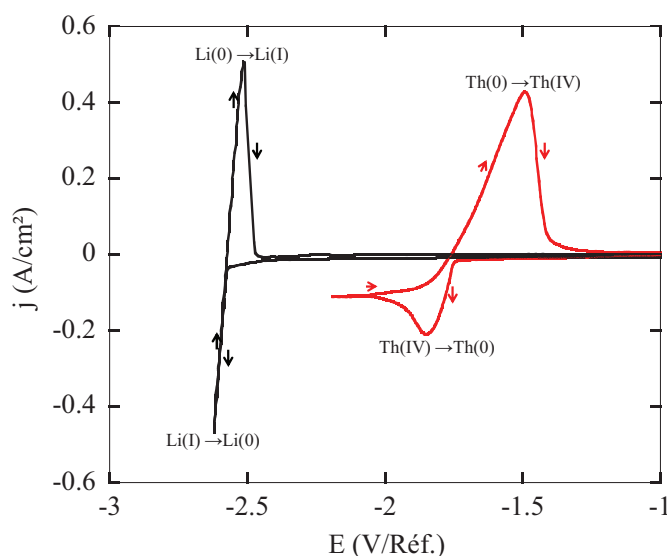


Figure 4.5 : Voltammogrammes cycliques sur W dans LiCl-KCl (58,8-41,2mol%) à 100mV/s, 500°C. En noir : sel pur. En rouge, après ajout de $[\text{ThF}_4] = 4,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol/kg}$.

Après ajout de ThF_4 , un système électrochimique, dont la réduction se situe à -1,90 V/Réf., est observé, figure 4.5. Il s'agit de la réduction du thorium (IV) en thorium (0). Le pic de ré-oxydation est observé lors du balayage retour et correspond à la ré-oxydation du thorium du degré (0) au degré (IV). Le domaine d'électro-activité est limité par la réduction de Li (I) en Li (0) à un potentiel de -2,72 V/Réf.

Le voltammogramme enregistré sur électrode de bismuth liquide (figure 4.6, courbe bleue) montre la présence des systèmes Th(IV)/Th(0) et Li(I)/Li(0) . Leur réduction est observée à -1,38 V/Réf. pour le thorium et à -1,52 V/Réf. pour le lithium. Dans cette configuration, la différence de potentiel de réduction entre les deux systèmes devrait permettre la préparation d'une nappe de bismuth ne contenant que le réducteur thorium.

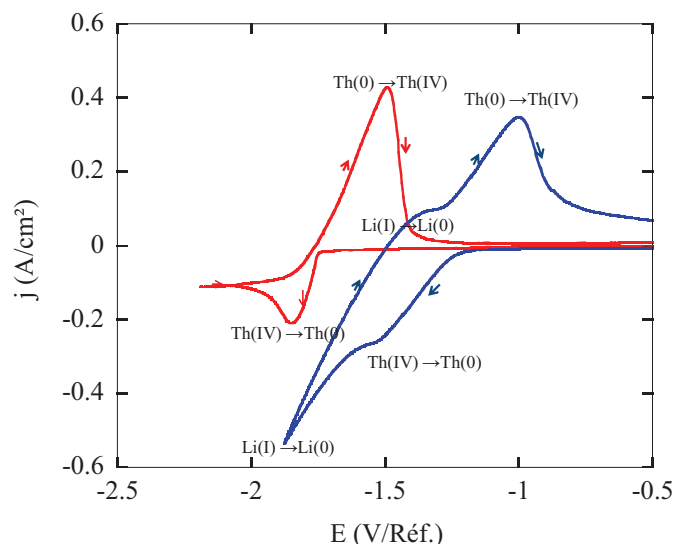


Figure 4.6 : Voltammogramme cyclique dans LiCl-KCl (58,8-41,2 mol%) à 100 mV/s, 500 °C, $[ThF_4] = 4,94 \cdot 10^{-2}$ mol/kg. En rouge sur W, en bleu sur Bi.

Afin de confirmer cette hypothèse, une électrolyse est effectuée sur quatre nappes de bismuth différentes. Trois des nappes sont préparées par électrolyse à courant imposé, la quatrième par électrolyse à potentiel imposé. Par la suite, ces échantillons sont mis en solution et analysés par ICP-AES.

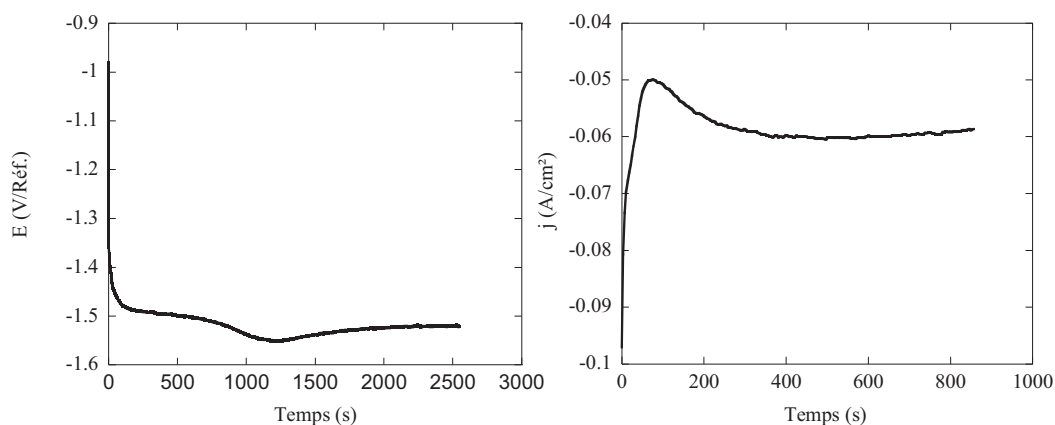


Figure 4.7 : Courbes enregistrées lors d'une électrolyse sur électrode de bismuth liquide en milieu LiCl-KCl (58,8-41,2 mol%) à 500 °C. A gauche : allure d'un chronopotentiogramme ($j = 0,1$ A/cm²) avec $[ThF_4] = 0,13$ mol/kg. A droite : Chronoampérogramme avec $[ThF_4] = 7,79 \cdot 10^{-2}$ mol/kg ($E = -1,3$ V/Réf.)

La figure 4.7 montre les courbes enregistrées lors d'électrolyse sur électrode de bismuth liquide. La courbe de droite présente l'allure de l'évolution du potentiel, mesuré en

fonction du temps, lorsque l'électrolyse est à courant imposé ($j = -0,1 \text{ A/cm}^2$). Le potentiel se stabilise dans un premier temps à $-1,5 \text{ V/Réf.}$, ce qui correspond à la réduction du Th(IV) puis évolue vers $-1,55 \text{ V/Réf.}$, montrant ainsi que le Li(I) est également réduit. La partie droite de la figure 4.7 présente l'évolution du courant mesuré en fonction du temps pendant une électrolyse à potentiel imposé. Le potentiel choisi ($-1,3 \text{ V/Réf.}$) l'est à partir des enregistrements en voltamétrie cyclique, figure 4.6. Une stabilisation du courant vers $-0,06 \text{ A/cm}^2$ est observée. La quantité de charge mesurée est de $50,12 \text{ C}$. La nappe de bismuth (Bi-Li-Th 4) est ensuite mise en solution et analysée par ICP-AES. Cette analyse donne une fraction molaire de thorium de $9,27 \cdot 10^{-4}$ et une fraction molaire de lithium de $3,16 \cdot 10^{-4}$. Le rendement faradique est de $78,2\%$ (calculé à partir des fractions molaires obtenus par ICP-AES). La perte est probablement due à l'étape de mise en solution du métal. Le tableau 4.1 présente les quantités de courant imposées aux différents échantillons, ainsi que les résultats d'analyses ICP-AES.

Tableau 4.1 : Quantités de courant, calculées à partir de i imposés, à différents échantillons de bismuth lors de l'électrolyse de LiCl-KCl (58,8-41,2) à 500°C . Bilan des analyses ICP-AES sur ces échantillons.

Echantillon	mBi (g)	$Q_{\text{imposé}}$ (C)	Analyses ICP-AES				Rdt Faradique
			x(Li)	x(Th)	Q(Li) (C)	Q(Th) (C)	
Bi-Li-Th 1	25,86	67,8	$2,89 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-3}$	3,4	62,9	97,7 %
Bi-Li-Th 2	23,00	247	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$6,05 \cdot 10^{-3}$	12,6	233,5	99,63 %
Bi-Li-Th 3	21,27	168,2	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$3,28 \cdot 10^{-3}$	13,8	128,2	84,45 %
Bi-Li-Th 4	21,90	50,12	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$9,27 \cdot 10^{-4}$	3,12	36	78,2 %

Le tableau 4.1 montre que lors d'une électrolyse, même à faible courant imposé, en milieu LiCl-KCl, contenant une masse définie de ThF_4 , une fraction de la quantité de courant imposée au système est consommée par la réduction du lithium. Il n'est donc pas possible, en milieu LiCl-KCl, de préparer une phase métallique contenant uniquement le réducteur thorium à courant imposé. Elle montre également une bonne adéquation entre la quantité de courant imposée expérimentalement et les quantités de matières analysées après électrolyse et prélèvement. Ceci montre qu'il est possible, grâce à l'électrochimie, d'avoir un très bon contrôle des quantités de matières introduites dans le métal.

II.3. Bilan sur la réduction du thorium sur électrode de bismuth

La préparation d'une phase métallique ne contenant que le réducteur thorium a été réalisée par électrolyse dans les média LiF-ThF₄ et LiCl-KCl. Dans les deux cas l'étude expérimentale montre que le lithium se réduit, sur électrode liquide de bismuth, à des potentiels inférieurs au potentiel de réduction du thorium.

La figure 4.8 récapitule les fractions molaires de thorium, dissoutes dans le bismuth, obtenues pour les différentes expériences réalisées.

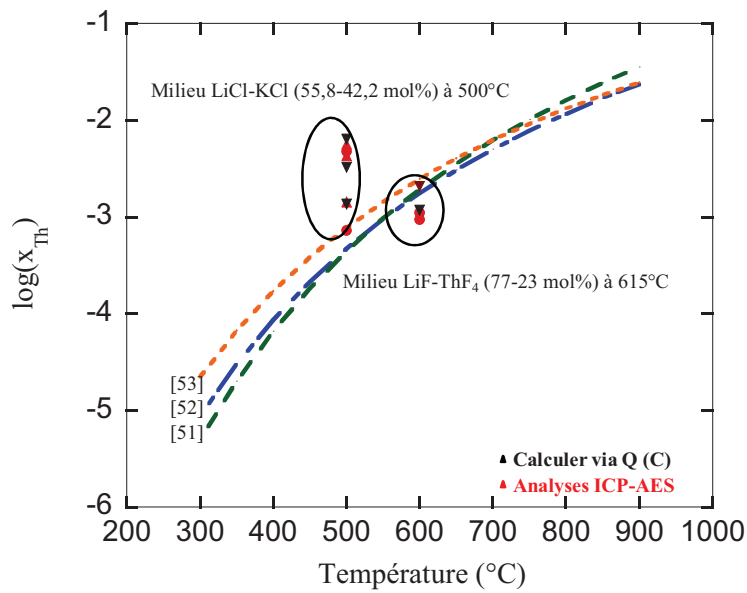


Figure 4.8 : Fraction molaire de thorium solubilisé dans le bismuth, après électrolyses en milieu fluorures, à 615°C, et chlorures, à 500°C.

La figure 4.8 montre que :

- L'électro-réduction permet un bon contrôle de la quantité de thorium introduite dans le métal liquide, que ce soit en milieu fluorure ou en milieu chlorure,
- Les quantités de thorium introduites dans le bismuth en milieu chlorures sont supérieures aux valeurs attendues, notamment aux données de solubilités reportées dans la littérature, [57]-[59]. Deux explications sont possibles :
 - La solubilité du thorium dans le bismuth est sous estimée dans la bibliographie,
 - Ainsi que nous l'avons mis en évidence précédemment, les échantillons de bismuth obtenus lors de cette étude contiennent tous du lithium et du thorium.

De plus, une solubilité plus importante du thorium (comparé aux données reportées dans la littérature) est observée. Or, d'après Smith [60], le thorium métallique est plus soluble dans le système Bi-Li que dans le bismuth pur (x_{Th} est égal à $7,6 \cdot 10^{-3}$ pour 5,4 at% de lithium dans le bismuth, à 773 K), ce qui expliquerait cette solubilité supérieure par rapport aux données bibliographiques.

En milieu fluorures, les conditions expérimentales ont été choisies afin d'atteindre la solubilité rapportée par la littérature. Néanmoins, il est légitime de penser que le même phénomène, lié à la présence de lithium dans le bismuth, serait observable si les conditions permettaient d'excéder la solubilité rapportée par les différents auteurs.

Cette étude démontre thermodynamiquement et expérimentalement qu'il n'est pas possible d'obtenir une phase métallique contenant exclusivement du thorium par voie électrochimique en présence de cations lithium. Il est néanmoins possible d'atteindre des fractions molaires de thorium dans le bismuth proches de la solubilité, et donc d'obtenir une phase métallique saturée en thorium. Cet échantillon sera par la suite mis au contact de LiF-ThF₄, système à « l'abandon », afin d'étudier l'évolution de la phase métallique Bi-Li-Th dans le temps.

II.4. Préparation de bismuth thorié par voie chimique :

La méthode électrochimique ne permettant pas de préparer une phase métallique contenant seulement le thorium, une méthode chimique est envisagée. Cette méthode a été utilisée par Shilling [59] lors de son étude sur la solubilité du thorium dans le bismuth. Il s'agit de mettre en contact du thorium métal et du bismuth liquide. Cette mise en contact doit permettre la dissolution du thorium dans le bismuth liquide.

Le thorium métallique dont nous disposons pour cette étude est sous forme d'un barreau de 600 g et quelques pastilles, figure 4.9, probablement issues de la découpe en tranche du barreau.

Plusieurs essais à différentes température ont été effectués. Le tableau 4.2 récapitule les différents essais réalisés, tandis que la figure 4.10 présente les résultats d'analyses ICP-AES après dissolution des échantillons de bismuth.

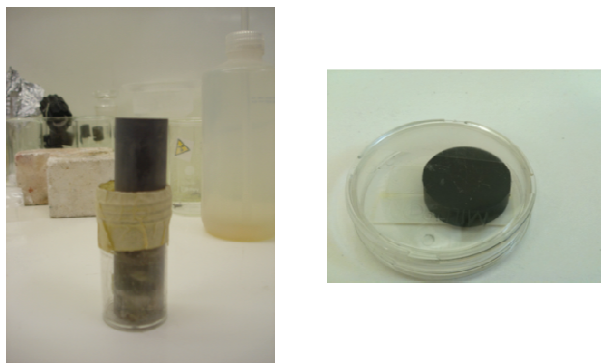


Figure 4.9 : Photos des échantillons de thorium métal, à gauche le barreau de 600g, à droite une des pastilles issues de la découpe du barreau

Tableau 4.2 : Récapitulatif des temps et températures de mises en contact entre différents échantillons de thorium métal et de bismuth liquide

Nature du Th	Echantillons	Temps d'immersion	Température
Barreau	A1	20h	350
	A2	20h	450
	A3	25h	650
Pastilles	B1	24h	600
	B2	48h	
	B3	72h	
	B4	96h	

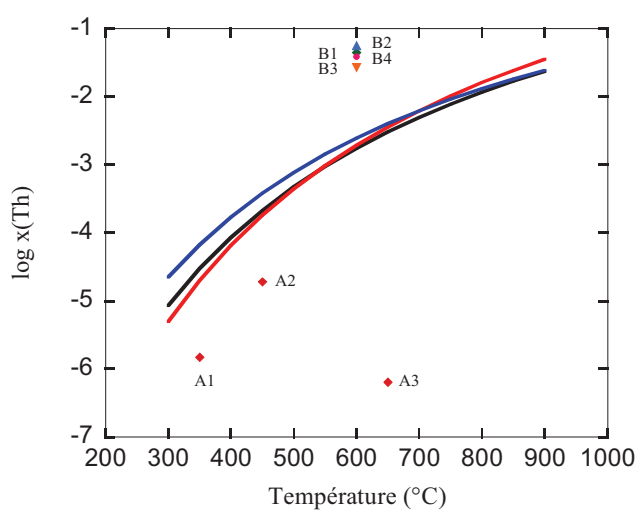


Figure 4.10 : Quantité de thorium solubilisé dans le bismuth après contact inter-métallique (cf. tableau 4.3)

Concernant les pastilles, les fractions molaires de thorium dans tous les échantillons analysés sont 10 fois supérieures aux quantités attendues. Deux raisons peuvent expliquer ces résultats :

- Au cours de cette expérience, durant les premières 24h, la pastille de thorium utilisée s'est complètement désagrégée dans le bismuth. Il est donc probable que seule une fraction de la quantité analysée soit effectivement solubilisée dans le bismuth, le reste restant sous forme métallique (seconde phase). Néanmoins, dans le cadre de l'extraction liquide-liquide des lanthanides, ce résultat reste très satisfaisant. En effet, au cours de l'extraction, une partie du thorium dissous est consommé par la réaction d'oxydo-réduction. Si le bismuth contient également du thorium non dissous, celui-ci permettra de conserver une quantité constante de thorium dans le bismuth au cours de la réaction.
- La pastille est fortement oxydée, le thorium analysé par ICP-AES serait sous forme oxydée, et donc inutilisable pour l'extraction.

Concernant le barreau, les mauvais résultats peuvent s'expliquer par une mauvaise mouillabilité entre le bismuth et le thorium ou par la présence d'oxydes limitant la dissolution du thorium.

La majorité des problèmes rencontrés avec cette méthode réside dans la difficulté à se procurer du thorium métal. En effet, le métal utilisé provient des coffres du laboratoire. Le métal a été stocké à l'air et nous n'avons pas d'information sur sa provenance ou sa composition. De plus, le délitement d'une pastille au cours d'une expérience suggère que ces échantillons de thorium sont issus d'un frittage, et comportent très probablement un liant impactant sur l'efficacité de la méthode. Néanmoins, la méthode a été démontrée comme fonctionnelle par Schilling.

Dans le cadre de la préparation de solvant métallique Bi-Li, ce type de méthode nécessite une infrastructure plus lourde à cause de la rapide oxydation du lithium à l'air. Il serait en effet nécessaire de procéder à la préparation dans une boîte à gant inerte et sèche. Ceci implique l'intégration d'un four dans ce type d'équipement ce dont nous ne disposons pas. Dans ce cas précis, la technique électrochimique reste la méthode la plus favorable.

III. Réduction du lithium sur bismuth en milieu LiCl-KCl

Comme précédemment, les phases métalliques Bi-Li sont préparées par électrolyse du solvant sur une électrode de travail en bismuth. Afin de préparer une phase ne contenant que le lithium en tant que réducteur, le sel LiCl-KCl est envisagé. Dans ce sel, le mur de réduction du solvant correspond à la réduction du lithium (I) en lithium (0).

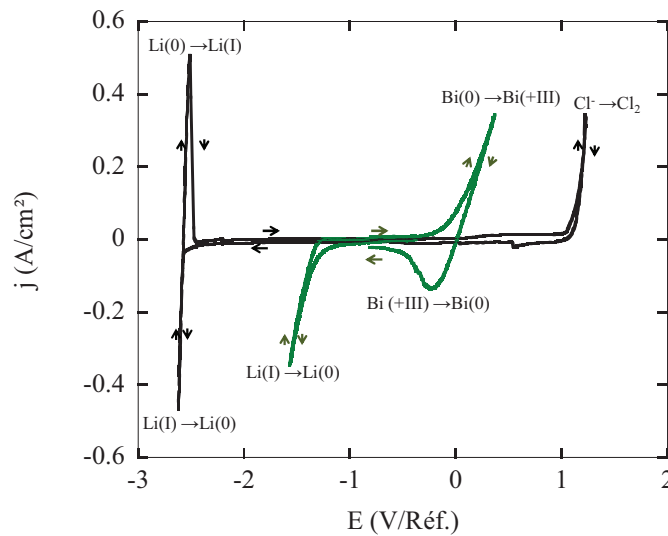


Figure 4.11 : *Domaine d'électro-activité enregistré en milieu LiCl-KCl (58,8-41,2 mol%) à 500°C, à 100 mV/s. En noir sur tungstène, en vert sur bismuth.*

La figure 4.11 présente les domaines d'électro-activité enregistrés dans LiCl-KCl sur électrodes de travail de tungstène et de bismuth liquide. Le tracé sur électrode de bismuth présente un courant de réduction important entre 0 V/Réf. et -0,6 V/Réf. Ce courant correspond à la réduction d'une forme oxydée de bismuth formée lors du balayage des potentiels en oxydation. A partir de -1,3 V/Réf. le mur de réduction du solvant est observé. Il correspond à la réduction du lithium. C'est cette zone qui sera exploitée pour la préparation du métal.

Le dispositif électrochimique, utilisé lors de l'électrolyse, est composé d'une électrode de travail de bismuth liquide, d'une contre-électrode en carbone vitreux et de la référence AgCl/Ag.

Une première expérience est effectuée à courant imposé. La loi de Faraday indique qu'un courant de -0,4 A/cm² imposé au système pendant 21 600 secondes est suffisant pour atteindre une fraction molaire de lithium de 0,19. Cela correspond à une quantité de courant

de 8 640 C. L'évolution du potentiel du système est suivie tout au long de l'électrolyse et est présentée sur la figure 4.12.

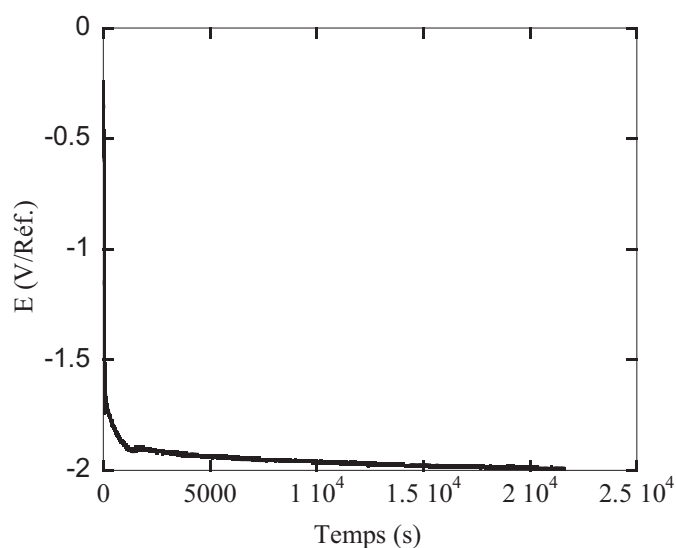


Figure 4.12 : Chronopotentiogramme enregistré lors de l'électrolyse sur bismuth liquide en milieu LiCl-KCl (58,8-41,2 mol%) à 500°C à courant imposé ($-0,4 \text{ A/cm}^2$)

Une stabilisation du potentiel (figure 4.12) est observée à une valeur proche de -2 V/Réf. La figure 4.11 montre que cette valeur correspond bien à la réduction du lithium.

Tableau 4.3 : Récapitulatif des données expérimentales (masse de bismuth et quantité de charge appliqué au système) et de l'analyses ICP-AES

m(Bi) (g)	Q _{imposé} (C)	Analyses ICP-AES				Rdt Faradique
		x(Li)	x(K)	Q(Li) (C)	Q(K) (C)	
98,77	8640	0,17	$1,84 \cdot 10^{-2}$	7662,10	839,55	98,40 %

Le tableau 4.3, présentant un récapitulatif des analyses ICP-AES amène deux remarques :

- Le rendement faradique de 98,4% confirme le bon contrôle de la quantité de lithium introduit dans le bismuth par électrochimie,
- l'analyse ICP-AES montre la présence imprévue de potassium dans le bismuth.

L'introduction de potassium dans le bismuth se produit pendant l'électrolyse. La fraction molaire de potassium introduit peut être calculée à partir d'une étude thermodynamique.

L'électrolyse se déroule à courant imposé, ce qui correspond à un état stationnaire pendant lequel le potentiel du système est constant. La relation de Nernst s'applique aux couples redox Li(I)/Li et K(I)/K selon les relations (11) et (12).

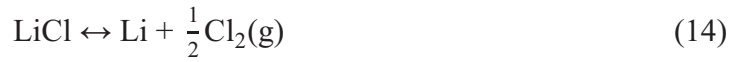
$$E = E_{Li}^0 + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a(LiCl)}{a(Li)_{Bi}} \quad (11)$$

$$E = E_K^0 + \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a(KCl)}{a(K)_{Bi}} \quad (12)$$

Le potentiel du système étant fixe, la relation (13) est déduite des relations précédentes :

$$E_{Li}^0 - E_K^0 = \frac{2,3RT}{F} \log \frac{a(KCl)a(Li)_{Bi}}{a(K)_{Bi}a(LiCl)} \quad (13)$$

A partir des réactions (14) et (15) et à l'aide de la base thermodynamique [34], le potentiel standard du lithium, E_{Li}^0 , ainsi que le potentiel standard du potassium, E_K^0 , peuvent être calculés en utilisant les relations (16) et (17).



$$\Delta G_{Li} = -RT \ln K_{Li} = -nFE_{Li}^0 \quad (16)$$

$$\Delta G_K = -RT \ln K_K = -nFE_K^0 \quad (17)$$

Le rapport $\frac{a(Li)_{Bi}}{a(K)_{Bi}}$ se déduit de la relation (13) :

$$\log \frac{a(Li)_{Bi}}{a(K)_{Bi}} = \frac{F}{2,3RT} (E_{Li}^0 - E_K^0) - \log \frac{a(KCl)}{a(LiCl)} \quad (18)$$

En combinant la relation (18) avec les relations (16) et (17), la relation (19) est obtenue :

$$\log \frac{a(Li)_{Bi}}{a(K)_{Bi}} = \log K_{Li} - \log K_K - \log \frac{a(KCl)}{a(LiCl)} \quad (19)$$

Or, pour les corps purs :

$$K_{Li} = \frac{a(Li)P(Cl_2)^{1/2}}{a(LiCl)} \quad (20)$$

$$K_K = \frac{a(K)P(Cl_2)^{1/2}}{a(KCl)} \quad (21)$$

En considérant la relation (22) :



La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit suivant la relation (23).

$$K = \frac{a_{\text{LiCl}} a_{\text{K}}}{a_{\text{Li}} a_{\text{KCl}}} = \frac{K_{\text{K}}}{K_{\text{Li}}} \quad (23)$$

La relation (24) est alors déduite :

$$\log K = \log K_{\text{K}} - \log K_{\text{Li}} \quad (24)$$

D'où :

$$\log \frac{a_{(\text{Li})_{\text{Bi}}}}{a_{(\text{K})_{\text{Bi}}}} = -\log K - \log \frac{a_{(\text{KCl})}}{a_{(\text{LiCl})}} \quad (25)$$

$$\log \frac{x_{(\text{Li})_{\text{Bi}}}}{x_{(\text{K})_{\text{Bi}}}} = -\log K - \log \frac{\gamma_{(\text{Li})_{\text{Bi}}}}{\gamma_{(\text{K})_{\text{Bi}}}} - \log \frac{x_{(\text{KCl})} \gamma_{(\text{KCl})}}{x_{(\text{LiCl})} \gamma_{(\text{LiCl})}} \quad (26)$$

LogK est calculé à partir des données thermodynamiques des corps purs [34]. A 500°C, logK= -1,204.

La relation (26) est équivalente à la constante d'équilibre de la réaction chimique suivante:

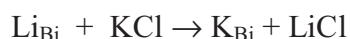


Tableau 4.4 : Tableau récapitulatif des données nécessaires au calcul de $x_{(\text{Li})_{\text{Bi}}}/x_{(\text{K})_{\text{Bi}}}$ à 500°C, en considérant $\gamma_{(\text{KCl})}$ égal à $\gamma_{(\text{LiCl})}$

	x	log γ
LiCl	0,588	-
KCl	0,412	-
Li _{Bi}	/	-4,66
K _{Bi}	/	-5,03

A partir des données disponibles, un rapport de fractions molaires entre K et Li est calculé. A 500 °C, il est de 0,1 et correspond à celui obtenu par l'analyse ICP-AES. Pour une quantité de lithium donnée, présente dans le bismuth, 10 % de KCl est réduit en potassium métallique lors de l'électrolyse.

Une expérience à potentiel imposé est effectuée afin de vérifier que même à de faible potentiel, du potassium est introduit dans le bismuth liquide. Le potentiel choisi, $-1,4$ V/Réf., est proche de l'inflexion marquant le début du mur de réduction du solvant. L'enregistrement de l'évolution du courant en fonction du temps est présenté sur la figure 4.13.

La figure 4.13 montre un enregistrement de l'évolution du courant en fonction du temps. Au cours de cette expérience, $19,38$ C ont été consommés, ce qui représente une fraction molaire de lithium de $1,4 \cdot 10^{-4}$. Le tableau 4.5 récapitule les résultats d'analyses ICP-AES obtenus pour cet échantillon.

Tableau 4.5 : Analyses ICP-AES du bismuth liquide après électrolyse à potentiel imposé.

	x	Q (C)	Rdt Faradique (%)
Li _{Bi}	$1,07 \cdot 10^{-3}$	15,25	92,5 %
K _{Bi}	$1,88 \cdot 10^{-4}$	2,68	

Les analyses ICP-AES (tableau 4.5) montrent que l'échantillon contient du lithium et du potassium pour un rapport de fraction molaire de 0,18, soit un peu plus élevé que le rapport théorique.

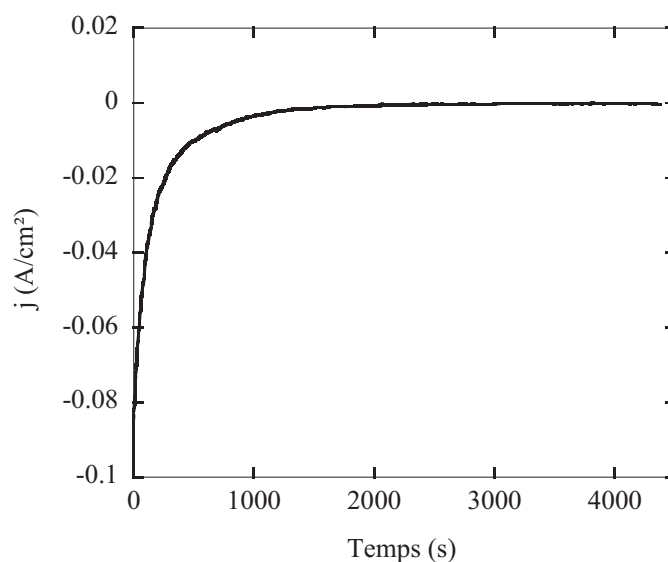


Figure 4.13 : Chronoampérogramme enregistré lors de l'électrolyse sur bismuth liquide en milieu LiCl-KCl (58,8-41,2 mol%) à 500 °C à potentiel imposé ($-1,4$ V/Réf.)

Cette expérience démontre que même si de faibles potentiels sont utilisés pour l'électrolyse, du potassium est introduit dans le bismuth liquide par réaction chimique entre le lithium métal solubilisé dans le bismuth et KCl. Cette réaction implique qu'il n'est pas possible d'utiliser LiCl-KCl comme sel de préparation de la phase métallique. En effet, en cas de contact entre la nappe de métal Bi-Li-K et LiF-ThF₄, l'oxydation du potassium est observé, réaction (27). La présence de KF dans le sel fluorure n'est pas souhaitable.



Il est donc nécessaire d'utiliser un sel permettant l'introduction unique de lithium dans le bismuth. Le sel LiF-LiCl est envisagé pour répondre à cet objectif.

IV. Réduction du lithium sur bismuth liquide en milieu LiF-LiCl

Afin d'éliminer les éléments non désirés pouvant être introduits dans le bismuth lors de la préparation de la phase métallique, un nouveau sel respectant les critères suivants est recherché :

- Le lithium doit soit être le seul élément réductible du solvant soit posséder une différence de potentiel suffisamment importante entre élément potentiellement réduit, afin d'introduire au maximum 0,1 % de pollution dans le métal liquide,
- La température de fusion de ce sel doit être proche des valeurs choisies pour le concept, afin que la composition de la nappe métallique soit inchangée entre les phases de préparation et d'utilisation (aucun risque de précipitation).

IV.1. Diagramme de phase

Le sel LiCl-LiF, dont le diagramme de phase est présenté en figure 4.14, est le sel envisagé en remplacement de LiCl-KCl pour la préparation de la phase métallique. En effet, dans cet électrolyte, seul le lithium est susceptible de se réduire.

Le diagramme de phase montre que ce sel présente un eutectique de composition LiCl-LiF (70-30 mol%) dont la température de fusion de 500°C correspond au domaine de température d'utilisation de la nappe métallique de bismuth liquide.

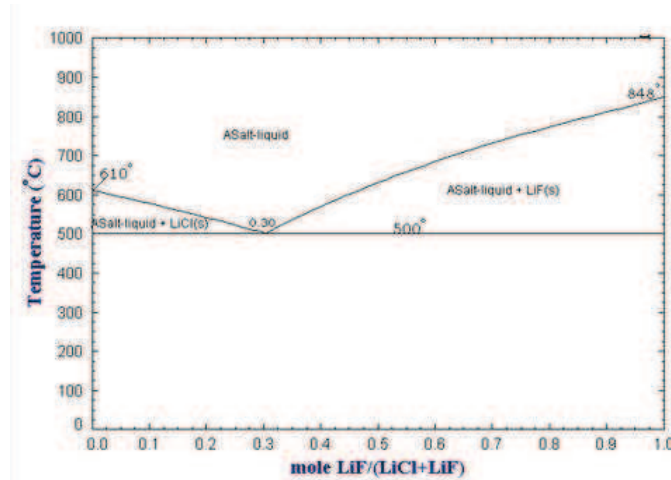


Figure 4.14 : Diagramme de phase du sel binaire LiCl-LiF.

IV.2. Domaine d'électro-activité

Dans le cadre de l'utilisation de ce sel, le choix du couple de référence s'est porté sur le couple AgCl/Ag, soit le système du chlore, système observable en oxydation puisque l'anion chlorure est le premier à s'oxyder dans ce milieu. L'étude thermodynamique montre que la réduction du lithium se produit à $-3,57 \text{ V}/(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$, en supposant que $a(\text{Li(I)})=1$. La figure 4.14 présente le domaine d'électro-activité enregistré dans LiCl-LiF (70-30 mol%) sur une électrode inerte de tungstène.

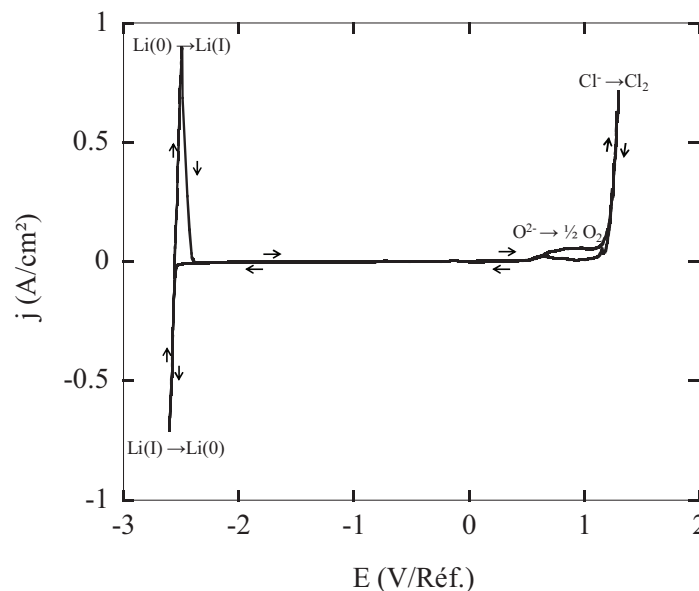


Figure 4.15 : Domaine d'électro-activité du sel LiCl-LiF (70-30mol%) à 520 °C enregistré à 100 mV/s sur électrode indicatrice de tungstène.

La figure 4.15 montre un domaine d'électro-activité de 3,73 V, avec une réduction du lithium (I) en lithium (0) à -2,55 V/Réf., soit -3,73 V/(Cl₂/Cl⁻), c'est-à-dire un potentiel de réduction relativement proche de celui déterminé par la thermodynamique (-3,53 V/(Cl₂/Cl⁻)). Un système est observé à 0,59 V/Réf. Il correspond à l'oxydation des ions oxydes O²⁻ présents en faible quantité dans le sel en O₂ gazeux. Le mur d'oxydation est, quant à lui, atteint à un potentiel de 1,18 V/Réf.

IV.3. Electro-réduction sur électrode de bismuth en milieu LiCl-LiF

Afin de fixer les paramètres expérimentaux permettant la préparation de la phase métallique, un voltammogramme cyclique, figure 4.16, est effectué sur électrode de bismuth.

Le domaine d'électro-activité sur électrode de bismuth liquide est limité par la réduction du lithium (I) en lithium (0), et par l'oxydation du bismuth (0) en bismuth (III). Le courant de réduction observé entre 0 V/Réf. et le mur de réduction à -1,5 V/Réf. est attribué à la réduction de l'oxyde de bismuth formé lors du balayage aller des potentiels.

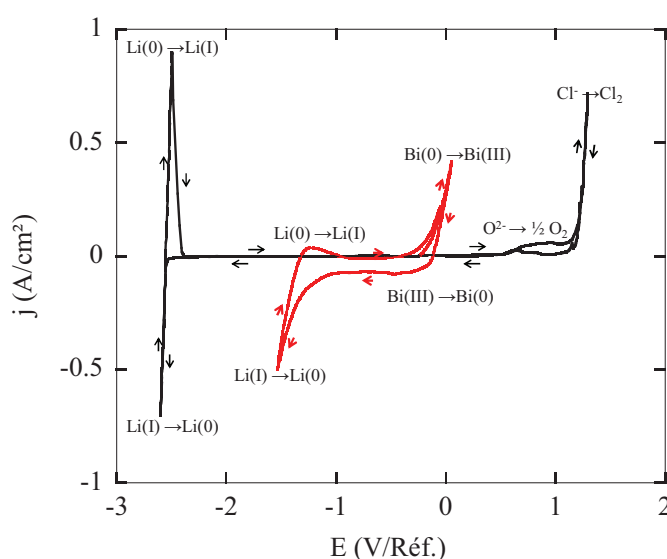


Figure 4.16 : Voltammogrammes cycliques enregistés à 100 mV/s dans le sel LiCl-LiF (70-30 mol%) à 520°C.

En noir : électrode de travail en tungstène, en rouge : électrode de travail en bismuth.

Trois échantillons de bismuth chargés en lithium sont préparés, la fraction molaire d'élément réducteur dans le métal étant fixée à 0,1. La figure 4.17 montre les

chronopotentiogrammes enregistrés pendant la coulométrie, tandis que le tableau 4.7 récapitule les paramètres expérimentaux.

Les chronopotentiogrammes, figure 4.17, montrent tous les trois une diminution régulière du potentiel sans stabilisation. Entre 1000 secondes et les fins d'enregistrement, le potentiel évolue de -1,75 V/Réf. à -1,80 V/Réf.

Le lithium étant le seul élément réductible dans le sel LiCl-LiF (70-30 mol%), la loi de Faraday permet de déterminer la fraction molaire introduite dans le bismuth. Dans le cas présent, cette fraction molaire est de 0,1.

Tableau 4.6 : Récapitulatif des paramètres expérimentaux utilisés lors des trois électro-réductions sur trois électrodes de bismuth en milieu LiCl-LiF (70-30 mol%) à 520 °C.

Echantillons	m(Bi) (g)	i (A)	t (s)	Q (C)
Bi-Li _(LiCl-LiF) 1	23,05	-0,4	2 700	1080
Bi-Li _(LiCl-LiF) 2	23,2	-0,3	3 600	1080
Bi-Li _(LiCl-LiF) 3	24	-0,3	3 700	1110

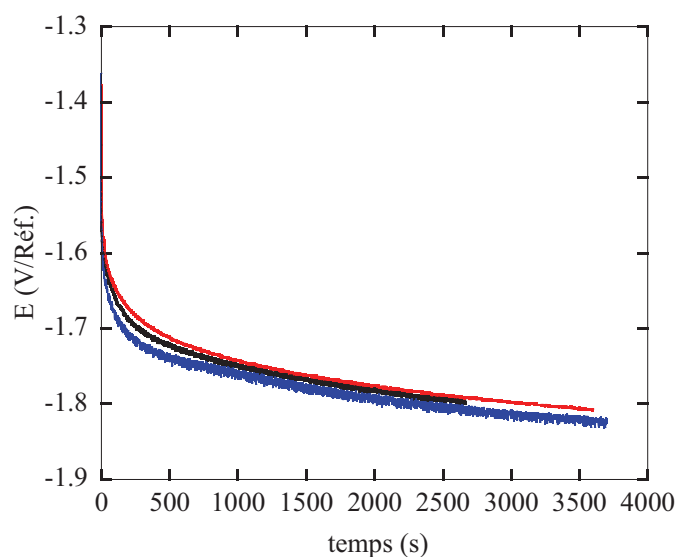


Figure 4.17 : Chronopotentiogrammes enregistrés dans le sel LiCl-LiF (70-30 mol%) à 520°C, sur trois électrodes de bismuth liquide pendant une électrolyse à -0,4 A/cm² pendant 2700 secondes (en noir), -0,3 A/cm² pendant 3600 secondes (en rouge) et à -0,3 A/cm² pendant 3700 secondes (en bleu).

Une phase métallique uniquement chargée en lithium est ainsi obtenue. La stabilité du solvant métallique au contact du sel LiF-ThF_4 est ensuite étudiée par la mesure de son potentiel.

V. Stabilité de la phase Bi-Li et Bi-Li-Th au contact du sel LiF-ThF_4 , système au repos

V.1. Mise en contact d'une phase métallique Bi-Li-Th avec LiF-ThF_4

Une nappe métallique (Bi-Li-Th) contenant les réducteurs Th et Li, préparée par électrolyse dans LiF-ThF_4 (cf. paragraphe II.1) est ensuite mise au contact de LiF-ThF_4 . Le potentiel d'équilibre de la nappe liquide est mesuré afin d'évaluer la stabilité dans le temps de la phase métallique.

La figure 4.18 montre l'évolution du potentiel de circuit ouvert de la nappe Bi-Li-Th 2 en fonction du temps, au contact du sel LiF-ThF_4 (77-32 mol%) à 615 °C.

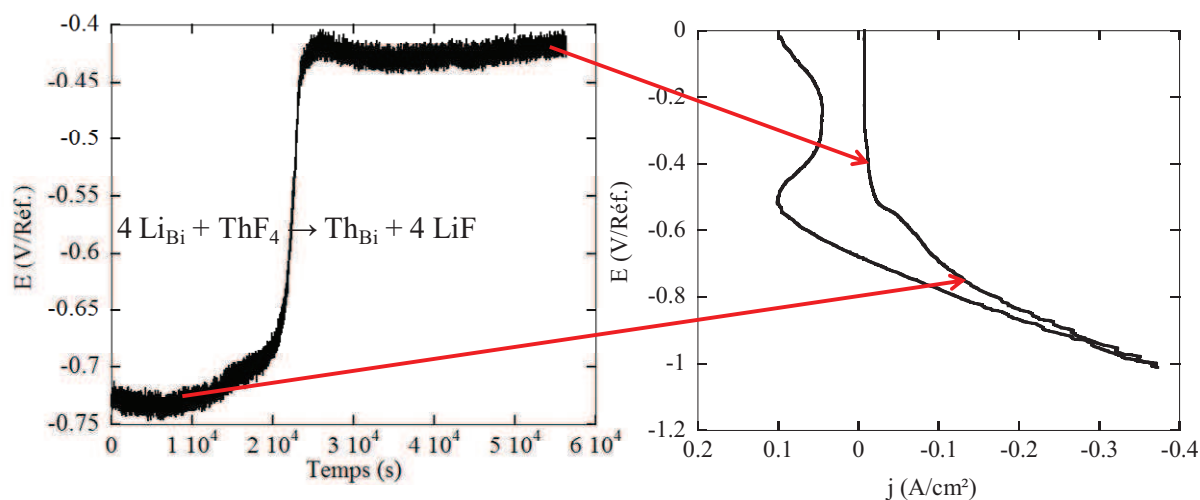


Figure 4.18 : Potentiogramme de la nappe de bismuth Ec 2, contenant les éléments réducteurs Th et Li, au contact du sel LiF-ThF_4 (77-23 mol%) à 615°C.

La figure 4.18 montre une évolution de la composition de la phase métallique Bi-Li-Th en trois étapes :

- De t0 à 5h33 : phase stationnaire avec un potentiel proche de -0,73 V/Réf. Au cours de cette phase, le lithium métal du bismuth réagit avec ThF₄ pour former du thorium métal et du LiF. La teneur en Li (0) diminue donc.



- De 5h33 à 6h40 : phase de transition rapide entre les deux plateaux. Cette phase de transition marque la perte totale du lithium métallique,
- De 6h40 jusqu'à la fin du tracé : à nouveau une phase stationnaire avec un potentiel d'environ -0,43 V/Réf.

Le potentiel d'équilibre du bismuth pur dans LiF-ThF₄ est de 0,93 V/Réf., il est donc probable qu'une étape supplémentaire avec une transition rapide entre -0,43 V/Réf. et le potentiel d'équilibre s'effectue après de très long temps de mise en contact.

V.2. Mise en contact d'une phase métallique Bi-Li avec LiF-ThF₄

Avant d'envisager la mise au point de l'extraction des lanthanides, il est nécessaire d'étudier le comportement et l'évolution du système sel-métal. Ainsi, une nappe de bismuth, préalablement préparée par électrolyse en milieu LiCl-LiF (paragraphe IV.3), est mise au contact du sel LiF-ThF₄ (77-23 mol%) à 615°C. De la même manière que précédemment, le potentiel du système est enregistré afin d'analyser les éventuelles variations traduisant une modification de la composition de la phase métallique. La figure 4.19 présente l'évolution du potentiel en fonction du temps pour un système à l'abandon. Pendant 24h, le potentiel du système métal-sel a été mesuré. Sur cette figure, nous pouvons observer trois zones distinctes :

- De t0 à 9h36 : phase « stationnaire » avec un potentiel variant peu, entre -0,77 V/Réf. et -0,7 V/Réf.,
- De 9h36 à 10h36 : phase de transition entre les deux plateaux, le potentiel évolue alors de -0,7 V/Réf. vers -0,47 V/Réf.,
- De 10h36 jusqu'à la fin du tracé : à nouveau une phase « stationnaire » avec un potentiel variant peu, entre -0,47 V/Réf. et -0,5 V/Réf.

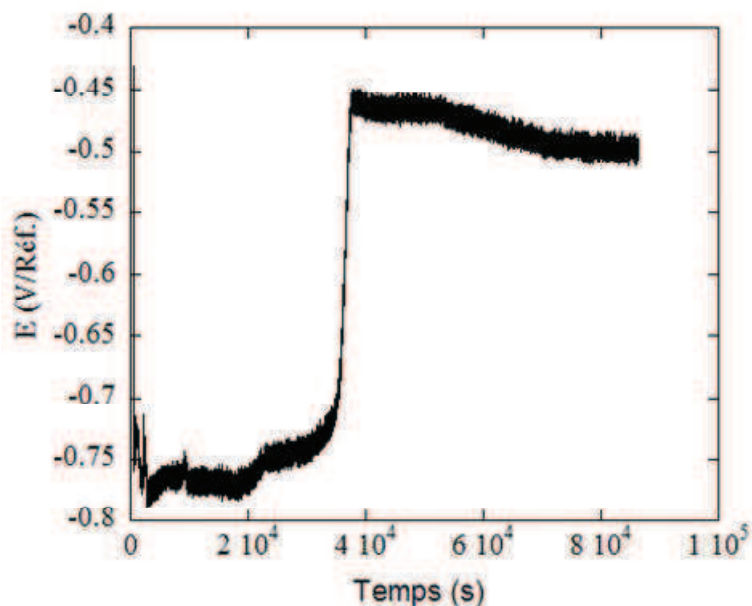


Figure 4.19 : Chronopotentiogramme de la nappe de bismuth contenant $x(\text{Li})=0,1$, au contact du sel LiF-ThF_4 (77-23 mol%) à 615°C .

Afin de pouvoir analyser et identifier les phénomènes provoquant cette variation de potentiel, qui indique une modification de la composition de la nappe, une analyse ICP-AES est effectuée sur le métal après 24h de mise en contact. Le tableau 4.7 récapitule cette analyse.

Tableau 4.7 : : Tableau récapitulatif des analyses ICP-AES de la phase nappe métallique, après 24h de contact entre Bi-Li et le sel.

	m(Bi) (g)	ICP-AES	
		x(Li)	x(Th)
Bi-Li initial	18,7	0,1	0
Bi-Li final	18,7	$1,86 \cdot 10^{-2}$	$8,65 \cdot 10^{-4}$

La nappe métallique utilisée est issue de l'électrolyse en milieu LiCl-LiF , décrite dans le paragraphe IV.3. La fraction molaire de lithium dans cette phase, avant mise en contact est de 0,1. Nous pouvons donc observer après 24h de contact avec LiF-ThF_4 une diminution en lithium de la phase métallique, tandis que la fraction molaire de thorium augmente.

Ces analyses permettent de compléter la description de l'évolution du potentiel :

- De 0 secondes à 9h36 : phase « stationnaire » avec une fraction molaire de lithium importante, le système est hors équilibre, et la réaction (29) est déplacée vers l'introduction de thorium (0) dans le bismuth, et la réoxydation du lithium (0),



- De 9h36 à 10h36 : phase de transition entre les deux plateaux, la réaction est terminée, la solubilité en thorium (0) est proche de sa valeur maximale,
- De 10h36 jusqu'à la fin du tracé : à nouveau une phase « stationnaire » l'équilibre est atteint.

Les variations en potentiel des zones de départ et de fin peuvent être attribuées à de légères variations de quantités de matières :

- Début de la mise à l'équilibre avec l'entrée d'une faible quantité de thorium (0) et une légère perte en lithium (0),
- Fin de la mise à l'équilibre, la fraction molaire de thorium (0) dans le bismuth s'approche de la solubilité.

Comme dans le cas du Bi-Li-Th précédent, étant donné le potentiel d'équilibre du bismuth pur, il est probable qu'à terme, le thorium métal soit totalement ré-oxydé, le potentiel évoluant vers sa valeur d'équilibre (bismuth pur).

Conclusion

L'étude analytique du chapitre 2 a démontré que deux réducteurs, le thorium et le lithium, sont envisageables pour l'extraction réductrice des actinides et des lanthanides. La mise au point d'une méthode de préparation pour des phases métalliques de différents types a été effectué. Deux catégories de phases ont été produites :

- Bismuth contenant le réducteur thorium uniquement,
- Bismuth contenant le réducteur lithium uniquement.

Les analyses expérimentales ont démontré qu'en présence d'un sel contenant lithium (I) et thorium (IV), ces deux espèces sont réduites lors de l'électrolyse, que ce soit en médium fluorure (LiF-ThF_4) ou chlorure (LiCl-KCl). Ceci implique que la préparation d'une phase métallique ne contenant que le thorium ne serait possible par électrochimie que dans des sels

contenant le thorium comme unique cation, ThF_4 , ThCl_4 purs ou un mélange des deux (ThF_4 - ThCl_4) par exemple. Par ailleurs, des techniques de co-broyage de thorium métal de bonne qualité et de bismuth pourraient également donner des résultats.

Concernant le second alliage, Bi-Li, deux média ont été envisagés, les eutectiques LiCl-KCl (58,8-41,2 mol%) et LiCl-LiF (70-30 mol%). Dans le premier cas, les résultats obtenus, ainsi que les analyses ICP-AES mettent en avant l'introduction de potassium (0) dans le bismuth. La thermodynamique explique ces résultats par l'existence d'une réaction oxydo-réductrice concurrente entre le lithium (0) contenu dans le bismuth et le potassium (I), conduisant à la réduction du potassium et à l'oxydation du lithium. Or, la présence de potassium dans le bismuth implique que ce dernier peut être ré-oxydé lors du contact avec le sel LiF- ThF_4 , et donc introduire une pollution de KF. Ce problème nous a conduits à nous intéresser au sel LiCl-LiF (70-30 mol%). Sa température de fusion proche des valeurs de travail usuelles (500 °C) et la présence exclusive de lithium (I) en font le sel idéal pour la préparation d'une phase métallique ne contenant que l'élément réducteur lithium (0).

Ces deux phases « types » préparées, une mise en contact avec le sel LiF- ThF_4 (77-23 mol%) a été effectuée en suivant l'évolution du potentiel d'équilibre du sel. Le chronopotentiogramme obtenu montre la ré-oxydation du lithium métal contenu dans le bismuth avec formation de Th métal. Le potentiel d'équilibre du bismuth pur est de 0,93 V/Réf., il est donc probable qu'une étape supplémentaire avec une transition rapide entre le potentiel d'une nappe contenant du thorium métal et le potentiel d'équilibre s'effectue après de très long temps de mise en contact.

Concernant l'extraction proprement dite, le lithium, de par sa forte solubilité dans le bismuth, est l'élément le plus adapté à cette technique. En effet, contrairement au thorium peu soluble, la quantité de matière de lithium disponible pour l'extraction ne sera pas le facteur pénalisant l'efficacité de cette dernière.

Chapitre 5:

Régénération des phases liquides utilisées pour l'extraction des actinides et des lanthanides

Le procédé d'extraction des actinides et des lanthanides est conçu dans le cadre du retraitement du réacteur à sels fondus [9][19]. La spécificité de ce procédé réside dans la régénération des différentes phases liquides utilisées. Ainsi, le procédé est plus efficient, ne nécessite pas d'apport en matière, et ne produit pas de déchets supplémentaires. De plus, les phases de régénération sont intégrées ce qui permet une simplification de l'ensemble de la méthode.

Les paragraphes suivants décrivent les spécificités de cette méthode, plus spécialement des techniques utilisées pour la régénération des différents réactifs.

I. Rappel de la méthode d'extraction réductrice

I.1. Extraction des actinides (Chapitre 2.II)

Dans le cas des actinides, l'objectif est de les éliminer de l'inventaire des déchets en les conservant dans le sel combustible. Afin de pouvoir extraire les lanthanides, indésirables, il est nécessaire d'extraire auparavant les actinides, des derniers sont en effet réduits avant les lanthanides. Pour cela, une phase de bismuth contenant le réducteur Li, Bi-Li (1), est mise au contact du sel combustible, comme présenté sur la figure 5.1.

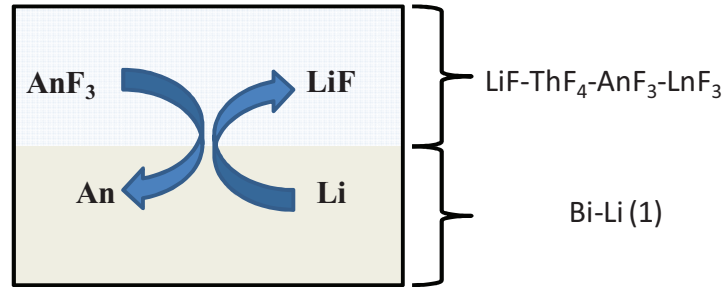
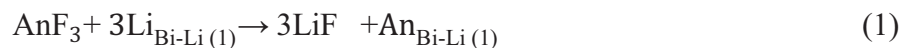


Figure 5.1 : Extraction réductrice des actinides par mise en contact d'une phase métallique Bi-Li (1) avec le sel combustible LiF-ThF₄-AnF₃-LnF₃.

La réaction d'oxydo-réduction se produisant à l'interface des deux phases, décrite par l'équilibre (1), met en jeu le lithium (0), contenu dans le bismuth, et les actinides (III) présents dans le sel combustible.



A l'issue de cette réaction, la nappe métallique est chargée en actinides, An, mais voit son taux de lithium (0) diminuer de $-y$ Li, « y » correspondant à $3x$ (quantité d'actinides échangés). La phase saline, de son côté, est enrichie en lithium ($+y$ LiF). La composition des différentes phases à l'issue de cette étape est donc :

- Phase saline : $(1+y)\text{LiF-ThF}_4\text{-LnF}_3$
- Phase métal : Bi-(1-y)Li (1)

1.2. Extraction des lanthanides

Afin d'éviter la précipitation des lanthanides dans le sel combustibles, il est nécessaire de les extraire. Afin de procéder à cette extraction, une méthode similaire à celle permettant la récupération des actinides est utilisée.

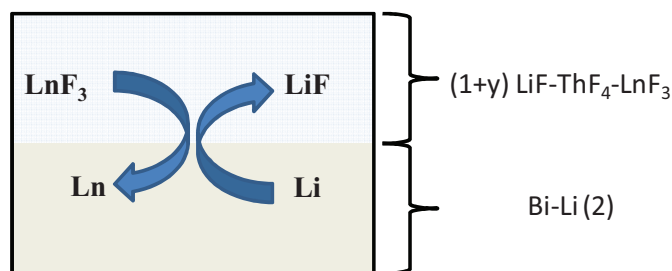
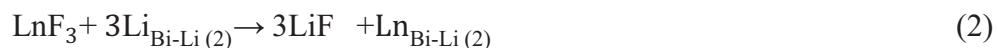


Figure 5.2 : Extraction réductrice des lanthanides par mise en contact d'une phase métallique Bi-Li (2) avec le sel combustible $(1+y)\text{LiF-ThF}_4\text{-LnF}_3$.

Comme le montre la figure 5.2, une seconde phase métallique, Bi-Li (2), est mise au contact du sel à retraiter, $(1+y)\text{LiF-ThF}_4\text{-LnF}_3$. La réaction d'oxydo-réduction, décrite par l'équilibre (2), se produit à l'interface.



Cette réaction amène à un enrichissement du sel combustible en fluorure de lithium, donnant un sel de type $(1+y+v)\text{LiF-ThF}_4$, tandis que la phase métallique impliquée voit son taux de lithium diminué de $(v)\text{Li}$. La composition des différentes phases à l'issue de cette étape est donc :

- Phase saline : $(1+y+v)\text{LiF-ThF}_4$
- Phases métalliques :

- Bi-(1-y)Li-An (1)
- Bi-(1-v)Li-Ln- (2)

L'extraction des actinides et des lanthanides du sel combustible conduit donc à l'obtention de trois phases dont la composition en lithium est modifiée. Afin de concevoir un cycle de retraitement le plus efficient possible et ne nécessitant pas de changement de réactifs réguliers, il est nécessaire de régénérer la composition du sel combustible et celle des deux phases métalliques.

II. Cycle de régénération des réactifs et des intermédiaires impliqués dans l'extraction

Le cycle proposé pour la régénération des différentes phases impliquées dans l'extraction des lanthanides et des actinides s'intègre dans le schéma de retraitement global. Ce cycle se décompose en cinq étapes.

II.1. Régénération partielle du sel combustible

Lors de l'extraction des actinides, la composition du sel combustible est modifiée par une augmentation de la quantité de LiF. Il est nécessaire de redonner sa composition initiale au sel combustible. Pour cela, le procédé, décrit figure 5.3, est proposé.

Le système est composé d'une phase de bismuth-lithié, d'une phase saline de type LiCl-LiF, ainsi que du sel combustible. Les deux premières phases jouent un rôle de tampon et ne voient pas de modification de leur composition. Les deux phases salines sont uniquement au contact du métal.

Une anode, constituée d'un métal M, est plongée dans le sel combustible, tandis qu'une cathode inerte est mise en place dans le sel tampon. La nappe Bi-Li (t) joue le rôle de « pont » électronique, permettant ainsi :

- La réduction, sur bismuth, d'une quantité (v) de lithium, coté sel combustible,
- L'oxydation, sur bismuth, d'une même quantité de lithium coté sel fondu tampon.

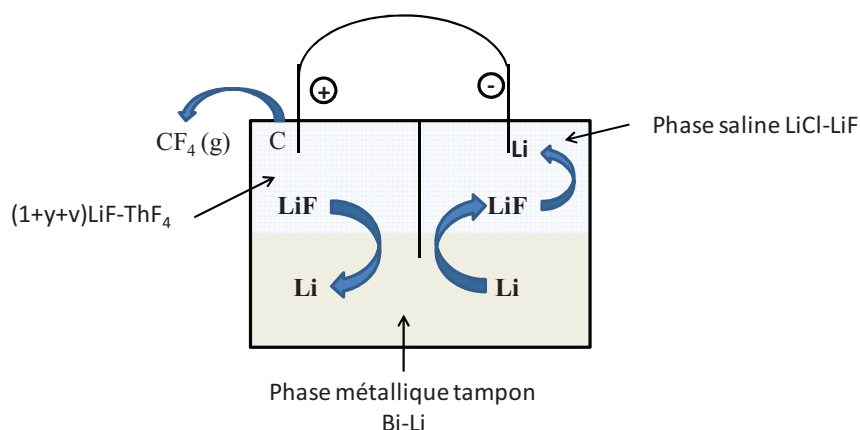


Figure 5.3 : Schéma de principe de la demi-régénération du sel combustible.

Les réactions aux électrodes sont les suivantes :

- Réaction à l'anode (électrode en carbone vitreux): oxydation de l'anode et formation d'un produit volatile, de type CF_4 . Ce gaz est capturé, et sera consommé en fin de cycle de régénération.



Ce matériau d'électrode est couramment utilisé dans le domaine industriel malgré le problème de surtension qu'il engendre.

- Réaction à la cathode (cathode inerte) : afin de ne pas altérer la composition du sel tampon, une quantité de lithium est électro-déposée sur électrode inerte, et sera utilisé dans la suite du cycle.



- Formation d'un gaz, MF_z , à piéger coté sel combustible,
- Formation d'un dépôt de lithium sur la cathode.

A la fin de cette étape les compositions des différentes phases sont :

- Phases salines :
 - $(1+y)\text{LiF-ThF}_4$,
 - LiCl-LiF ,
- Phases métalliques:
 - Bi-Li

- Bi-Li (1) de composition : Bi-(1-y)Li-An
- Bi-Li (2) de composition : Bi-(1-v)Li-Ln
- Produits formés:
 - CF₄ gazeux,
 - (v) Li métal électro-déposé sur une électrode inerte (Li_{ED}).

II.1.a. Desextraction des actinides contenu dans Bi-Li (1)

Cette phase correspond à la ré-introduction des actinides dans le sel combustible. Elle est décrite par le schéma 5.4.

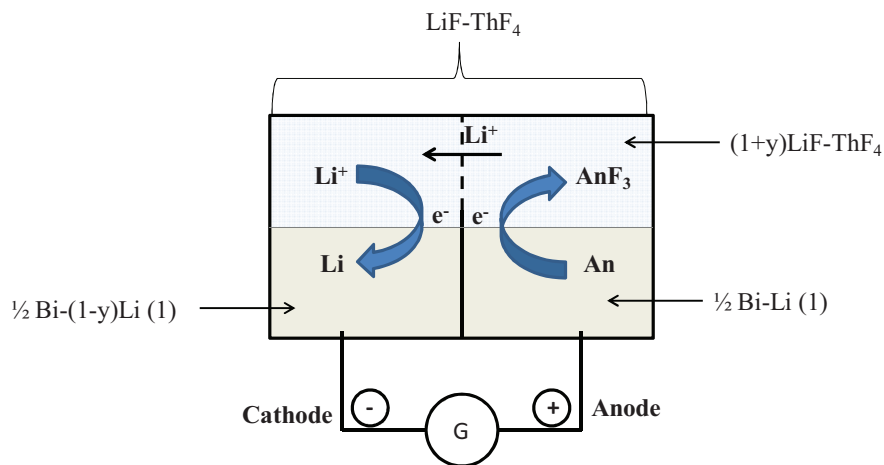


Figure 5.4 : Schéma de principe de la désélection des actinides.

Pour cette étape, la nappe métallique Bi-Li (1), de composition Bi-Li-An-(-y)Li, est divisée en deux parties isolées électriquement, afin de fournir une anode et une cathode au système. La phase saline est également scindée en deux parties par une paroi perméable aux ions lithium uniquement (en jouant par exemple sur une taille de pore). La méthode de désélection consiste en une oxydation anodique, dont les demi-réactions électrochimiques sont décrites par les équations suivantes :

Réaction anodique :



Réaction cathodique :



Nous remarquons que la contre-réaction à l'oxydation électrochimique des actinides est la réduction du lithium sur la demi-nappe Bi-Li (1). Cette étape nous permet en effet :

- De réintroduire les actinides dans le sel combustible,
- De redonner leur composition initiale en lithium aux deux phases mises en jeu (sel combustible et Bi-Li (1)).

Après cette étape les compositions des différentes phases sont :

- Phases salines :
 - $\text{LiF-ThF}_4\text{-AnF}_3$, la régénération du sel combustible est totale,
 - LiCl-LiF ,
- Phases métalliques:
 - Bi-Li(t)
 - Bi-Li (1) de composition : Bi-Li , la régénération de cette phase est totale,
 - Bi-Li (2) de composition : $\text{Bi-Li-Ln-}(-v)\text{Li}$
- Produits formés:
 - CF_4 gazeux,
 - (v) Li métal électro-déposé sur une électrode inerte (Li_{ED}).

II.1.b. Désextraction des lanthanides contenus dans Bi-Li (2)

La figure 5.5 montre le procédé de désextraction des lanthanides.

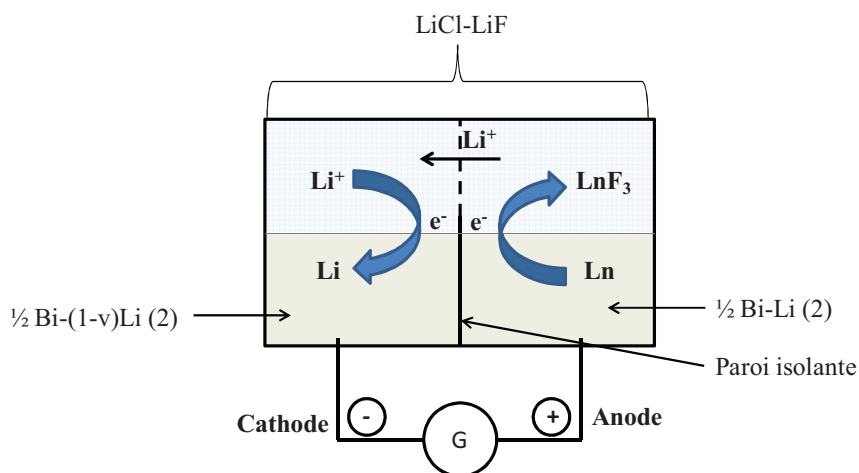


Figure 5.5 : Schéma de principe de la désextraction des lanthanides.

La méthode est similaire à celle utilisée pour la dés extraction des actinides. Un sel LiCl-LiF, qui peut être le sel tampon utilisé paragraphe I.2.a, est séparé en deux volumes, de la même manière que pour l'étape II.1.a. La nappe Bi-Li (2), de composition Bi-Li-Ln-(-v)Li, est scindée en deux volumes isolés électriquement. Ces deux volumes serviront d'anode et de cathode. Pour dés extraire les lanthanides, une oxydation anodique est effectuée, les réactions aux électrodes sont les suivantes :

Réaction anodique :



Réaction cathodique :



Cette réaction électrochimique nous permet de « transférer » les lanthanides dans un sel fondu, tandis que la nappe métallique Bi-Li (2) retrouve sa composition initiale, et peut donc être réutilisée pour l'extraction des lanthanides suivante.

A la fin de cette étape, les compositions des différentes phases sont :

- Phases salines :
 - o LiF-ThF₄-AnF₃, la régénération du sel combustible est totale,
 - o (1-v)LiCl-LiF-LnF₃,
- Phases métalliques :
 - o Bi-Li(t)
 - o Bi-Li (1) de composition : Bi-Li, la régénération de cette phase est totale,
 - o Bi-Li (2) de composition : Bi-Li, phase régénérée,
- Produits formés :
 - o CF₄ gazeux,
 - o (v) Li métal électro-déposé sur une électrode inerte (Li_{ED}).

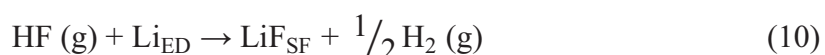
Afin de fermer le cycle, la fin du procédé est consacrée à la consommation du gaz produit, ainsi que du dépôt de lithium et à la régénération du sel LiCl-LiF.

II.2. Régénération du sel fondu utilisé lors de la desextraction des lanthanides

Le procédé de retraitement du réacteur prévoit la précipitation des fluorures de lanthanides, en solution dans le sel LiCl-LiF, sous forme d'oxydes afin de faciliter leur stockage. La réaction de précipitation est décrite par l'équation (9).



Après précipitation des lanthanides sous forme oxyde, la quantité de lithium dans le sel fondu est toujours inférieure à celle de sa composition initiale. La mise en contact entre le dépôt de lithium (Li_{ED}) et l'acide fluorhydrique gazeux formés permet la réaction (10).



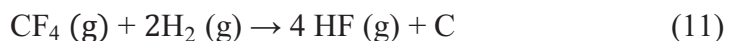
Le bilan de cette opération est la régénération du sel fondu LiCl-LiF utilisé pour la desextraction, mais également la consommation du gaz formé lors de la précipitation des lanthanides, ainsi que celle du lithium déposé lors de la première phase du cycle de régénération. La production de dihydrogène lors de cette réaction est inévitable, mais est consommée à l'étape finale de ce cycle.

A la fin de cette étape les compositions des différentes phases sont :

- Phases salines :
 - LiF-ThF₄-AnF₃, la régénération du sel combustible est totale,
 - LiCl-LiF, le sel est totalement régénéré
- Phases métalliques :
 - Bi-Li (t)
 - Bi-Li (1) de composition : Bi-Li, la régénération de cette phase est totale,
 - Bi-Li (2) de composition : Bi-Li, phase régénérée,
- Produits formés :
 - CF₄ gazeux,
 - H₂ gazeux
 - Ln₂O₃

II.3. Régénération de l'électrode sacrificielle CF₄

L'étape finale du cycle permet l'élimination des déchets produits par les étapes précédentes, c'est-à-dire le gaz CF₄ ainsi que le dihydrogène. Pour ce faire, les deux gaz sont mis en contact, permettant à la réaction (11) de se produire.



Cette réaction permet la reformation de l'électrode en carbone vitreux (C), ainsi que la consommation du dihydrogène.

Conclusion

Lorsque l'ensemble du cycle de régénération effectué, le bilan suivant peut être effectué :

- Phases salines :
 - LiF-ThF₄-AnF₃, la régénération du sel combustible est totale,
 - LiCl-LiF, le sel est totalement régénéré
- Phases métalliques :
 - Bi-Li (t)
 - Bi-Li (1) de composition : Bi-Li, la régénération de cette phase est totale,
 - Bi-Li (2) de composition : Bi-Li, phase régénérée,
- Produits formés :
 - Ln₂O₃
 - HF (g)
- Produit utilisé :
 - H₂O

Bilan total :



Les actinides ont été ré-introduits dans le sel combustible, tandis que les lanthanides, sous forme d'oxydes, sont stockés aux déchets. Les produits intermédiaires formés ont été consommés et les différentes phases salines et métalliques ont retrouvé leur composition initiale.

En cas d'introduction de thorium dans les phases métalliques, notamment dans Bi-Li (2), il est nécessaire de rajouter une étape supplémentaire. En effet, lors de l'oxydation des lanthanides, le thorium pourrait également être oxydé et se retrouver dans le sel LiF-LiCl. Il sera alors nécessaire d'effectuer une électro-réduction du thorium sur électrode inerte afin de le supprimer de la phase saline et de pouvoir précipiter les lanthanides. Pour cela, l'étude du comportement électrochimique de ThF_4 dans LiCl-LiF ainsi que l'étude du solvant métallique Bi-Li-Th au contact de ce sel sont nécessaires.

Conclusion Générale

Le concept de réacteurs à sels fondus fut à l'origine développé pour l'aviation militaire américaine. Disqualifié pour ce type d'applications, ses propriétés convinquirent néanmoins les chercheurs américains quant à sa capacité à produire de l'électricité civile. Cette décision mena à la conception du MSBR, puis plus récemment du MSFR, réacteur de Génération IV.

Dans le cadre du développement de réacteurs de génération IV, et plus particulièrement dans le cadre du réacteur rapide à sels fondus, l'accent est mis sur le caractère surgénérateur, et sur la réduction de l'inventaire en matière nucléaire. Pour cela, un effort de conception et de développement dans le traitement du combustible est requis.

Pour le MSFR, cela se traduit par un procédé de traitement mettant en jeu plusieurs étapes, certaines s'effectuant en ligne, d'autres par batch. Ce manuscrit traite des étapes en batch, plus particulièrement de l'extraction sélective des actinides et quantitative des lanthanides. Pour cela, la technique dite d'extraction réductrice est utilisée et étudiée. Le sel combustible à traiter est mis au contact d'une phase de bismuth métal contenant le réducteur lithium. Une étude analytique de ce procédé a permis d'en déterminer les paramètres ajustables permettant d'atteindre une efficacité optimale, ainsi que d'établir une base de données en milieu LiF-ThF₄. Ces paramètres sont la fraction molaire de lithium présent dans le bismuth, et le rapport des volumes de phases. Cette étude nous a permis de sélectionner la composition des phases métalliques. Ainsi, pour obtenir une extraction quantitative et sélective des actinides, une phase métallique contenant 0,1 mol% de lithium doit être utilisée. Pour obtenir une extraction quantitative des lanthanides, une seconde nappe de bismuth est nécessaire. Cette dernière doit contenir 10 mol% de lithium. Ce modèle analytique reste néanmoins à valider expérimentalement, notamment par l'étude de l'extraction de différents lanthanides et actinides du sel LiF-ThF₄ vers des phases métalliques de type Bi-Li et Bi-Li-Th.

La connaissance du comportement des phases salines est également un élément crucial dans la maîtrise du procédé d'extraction. Dans un premier temps, une méthode de mesure de l'acidité en milieu fluorure (fluoro-acidité) a été développée. Une mesure de potentiel entre un sel de référence et un sel à caractériser est réalisée, permettant d'obtenir un classement relatif de l'acidité des fluorures. L'échelle ainsi construite est cohérente avec les données de solvation de la littérature. L'étape suivante consiste à évaluer la solubilité de plusieurs solutés dans ces milieux, par différentes études expérimentales, l'idée étant d'établir une relation entre fluoro-acidité et solubilité. Par la suite, l'étude des phases salines s'est

concentrée sur la détermination, par des méthodes potentiométriques, de la solvation de solutés en milieux sels fondus, avec notamment ThF_4 , dont le nombre de fluorures dans la sphère de solvation a été déterminé égal à 7,5.

De nombreuses études sont encore nécessaires afin d'accroître notre connaissance des propriétés physico-chimiques des sels fondus et de leurs solutés. La solubilité de différents solutés doit être étudiée afin de corréliser les résultats avec l'échelle de fluoro-acidité. De la même façon, la détermination des sphères de solvations des lanthanides en fluorure fondu et leur comportement électrochimique en milieu LiCl-LiF et LiF-ThF_4 sont des données cruciales pour le développement du procédé d'extraction réductrice et pour le procédé de désextraction des lanthanides.

La préparation de la phase métallique est également une étape importante dans le développement du traitement du sel combustible du MSFR. Les études réalisées dans le cadre de cette thèse ont permis de retenir une méthode de préparation : par électrolyse du sel LiCl-LiF sur électrode de bismuth liquide. Ce choix de sel est basé sur la présence du lithium comme unique cation réducteur afin d'éviter la contamination de la nappe, puis du sel combustible, par un élément indésirable (K par exemple si LiCl-KCl est utilisé). La mise en contact de la phase ainsi préparée avec le sel LiF-ThF_4 montre une évolution du potentiel de la nappe dans le temps. Le lithium se réoxyde petit à petit (le processus prend plusieurs heures), le potentiel de la nappe évolue vers celui de réduction du couple rédox $\text{Th(IV)/Th(0)}_{\text{Bi}}$.

Finalement, afin de concevoir le procédé le plus efficace possible, plusieurs méthodes électrochimiques pour la régénération des phases liquides impliquées dans l'extraction sont proposées. Concernant ce point, les études expérimentales sont encore à réaliser afin de vérifier la faisabilité des procédés,

ANNEXES

ANNEXE A : Autres concepts de réacteurs à sels fondus

Après l'arrêt du programme d'ORNL sur le concept Réacteur à sels fondus, des études ont été poursuivies pendant environ 20 ans par le CEA, EDF, ainsi qu'au Japon. L'effort de recherche était néanmoins moins important comparé au programme américain initial. L'effort se concentra essentiellement sur le MSBR. Dans les années 90, de nombreux et nouveaux concepts furent proposés. La plupart sont en fait des évolutions du MSBR. Ces projets, développés ces vingt dernières années, se sont concentrés sur la partie physique des réacteurs. Le concept RSF fût décliné sous de nombreuses formes, critique ou non critique, modérés ou non, exploitant le cycle de combustible Th/U ou le cycle U/Pu. Trois grands types de réacteurs peuvent être distingués (les acronymes et les références de ces systèmes sont rassemblés dans le tableau A.1) :

- Les brûleurs : ils sont conçus pour consommer les actinides mineurs, mais ne possèdent pas de matière fertile et ne sont donc pas surgénérateurs. Les concepts MOSART, JAERI-MSR et SPHINX sont des brûleurs,
- Les surgénérateurs : ces réacteurs sont conçus pour produire de la matière fissile. Les réacteurs MSBR, AMSTER et MSFR sont des surgénérateurs,
- Réacteurs contrôlés par accélérateur (ADS) : ces concepts sous-critiques nécessitent un apport extérieur de neutrons par le biais d'un accélérateur. Les réacteurs TIER et CSMSR sont des ADS.

Les premiers réacteurs à sels fondus sont des concepts à spectre neutronique thermique, et utilisent un modérateur graphite dont la durée de vie est problématique (4 ans dans le cas du MSBR). Une meilleure réactivité ainsi qu'une plus forte capacité de transmutation peuvent être obtenues avec des neutrons rapides. Cela permet également l'élimination du graphite du cœur du réacteur, son effet modérateur devenant indésirable. Plusieurs sels permettent d'obtenir un spectre rapide, les chlorures, comme dans les concepts REBUS et WISE, ou les fluorures non modérés, avec un combustible plus concentré en élément fissile, comme dans le concept MSFR.

Les études qui ont suivi le concept MSBR s'étant focalisées sur la physique des réacteurs à sels fondus, le traitement du combustible a été très peu développé. Dans la plupart des cas, il

s'agit d'une transposition directe du procédé créé par l'ORNL. Seul le MSFR présente un schéma de retraitement original. En dehors de ces deux concepts, aucune analyse de la faisabilité, du point de vue chimie du sel et du traitement, n'a été entreprise.

Concept	Combustible	Sel Fondu (mol%)	Spectre neutron	Retrait.	Réactivité	Commentaires
MSRE [5] [23]	^{238}U ^{235}U (33%) et ^{233}U après 6 mois	$\text{LiF-BeF}_2\text{-ZrF}_4\text{-UF}_4$ (65-29.1-5-0.9)	Thermique	Partiel Récup. de U par fluoration	Critique	8 MWt. Opérationnel de Juin 1965 à Mars 1968 (Equivalent à 9000 h à puissance maximale). Premier réacteur alimenté en ^{233}U . Critique 80 % du temps.
MSBR [8] [9]	^{232}Th ^{233}U	$\text{LiF-BeF}_2\text{-ThF}_4\text{-UF}_4$ (71.6-16-12-0.4)	Thermique Modérateur et réflecteur graphite	Oui	Critique	Retraitement intégralement on-site. Système de traitement des gaz.
THORIM-NES AMSB [72]	^{232}Th et/ou ^{233}U	Sels fondus ciblé <i>Standard:</i> $\text{LiF-BeF}_2\text{-ThF}_4$ (64-18-18) ou Type « High-gain »: $\text{LiF-BeF}_2\text{-ThF}_4\text{-UF}_4$ (64-18-17.5-0.5)	Thermique Blocs de graphite immergés dans le sel	Partiel	Sous- critique	Accélérateur de Protons : 1 GWe – 300 mA. Volume de sel : 90 m ³ . <i>Standard</i> : 430-650MWe. Production de ^{233}U : 0.57-0.92 tonne/an. Inventaire fissile : 0 – 0.5tonne. Temps de doublement : 0 – 1 année. Produits de fission : 46 kg/an. Produits de spallation : 46 kg/an. Type « High-gain » : 600-900 MWe. Production de ^{233}U : 0.82-1.33 tonnes/an. Inventaire fissile : 3.4 tonnes. Temps de doublement : 2 – 4ans. Produits de fission : 174 kg/an. Produits de spallation : 46 kg/an.

THORIM-NES FUJI-II (small MSR) [72]	^{232}Th ^{233}U	LiF-BeF_2	Thermique (modérateur graphite et réflecteur)	Partiel Bullage He Filtration des solides formés dans le SF Contrôle du redox	Critique	155 MWe. Ratio de conversion du combustible : 1.002. Inventaire fissile : 370 kg. Inventaire fertile : 20.1 tonnes. Volume total : 13.7 m ³ . Volume cœur/volume total = 0,7. Contrôle du potentiel redox.
TIER [73]	TRU	NaF-ZrF_4 (80-20)	Thermique (modérateur graphite)	Non	Sous- critique Utilisation ADS	Incinération des TRU inefficace Mauvaise performance, même avec retraitement (TIER-2)
CSMSR [74]		2 sels: $\text{LiF-BeF}_2\text{-MF}_3$ (M=MA+Pu, Th,U) $\text{LiF-BeF}_2\text{-MF}_3\text{-XF}_3$ (X=Gd,Sm)(absorbeur)	-	-	Sous- critique	Schéma en cascade. CSMSR est envisagé dans le cadre d'une fermeture du cycle combustible des REL. Schéma en cascade permet la réduction d'un facteur 10 de la puissance de l'accélérateur sans perte de sécurité. Systèmes alimentés avec 250 kg de ^{233}U et 750 kg de ^{238}U (1 GWe) .
TASSE [75]	ThF_4 Pas de fissile (TRU dans premières installations)	$\text{ThF}_4\text{-NaF-PbF}_2$ (30-25-45) $\text{ThF}_4\text{-NaF-LiF}$ (32-14-54)	Rapide Super- thermique	Recyclage partiel de U, Pa, Th TRU en déchets	Sous- critique	Simplification des cycles de combustibles amont et aval. Pas d'enrichissement du combustible. Pas de séparation PF/TRU. Réactivité stable due au contrôle continu de la quantité de combustible. Sécurité due à une réactivité stable et sous-critique.

SPHINX [76]	TRU	LiF-NaF-BeF ₂ (35-27-38)	Rapide (réflecteurs en graphite)	Oui	Critique	Réduction TRU d'un facteur 70. 7,4 tonnes de TRU à l'équilibre (1 GWe) . Faible coefficient de réactivité Doppler. Coefficient de température légèrement négatif.
JAERI MSR [77]	TRU	NaCl-AnCl ₃ (64-36) PbCl ₂ -AnCl ₃ (70-30)	Rapide (milieu Chlorure)	Non	Sous- critique	4 à 5 tonnes d'actinides. k=0,88-0,93.
AMSTER (BREEDER) [78]	²³² Th ou ²³⁸ U et ²³⁵ U	LiF-BeF ₂ -(HN)F ₄ (61-21-18)	Thermique Modérateur graphite	Oui Extraction des PF et injection de HN dans le sel	Critique	Le cœur est une structure en graphite muni d'un trou (diamètre optimal de 8 cm) à travers lequel le sel circule. Plusieurs configurations furent examinées. Pour chacune, un système de traitement du sel est nécessaire. Pour conserver la criticité, un ajustement du combustible par enrichissement en nouveau combustible est nécessaire. ²³⁶ U, produit par capture neutronique de ²³⁵ U, empoisonne le cœur. Un accroissement en ²³⁵ U est requis, conduisant à un accroissement en ²³⁶ U. Ensuite, pour ce type de gestion de combustible, une purge partielle ou totale de ²³⁶ U est nécessaire. Le concept AMSTER supportant Th ne nécessite pas de retraitement en ligne de ²³⁶ U.

WISE [79][80]	Combustible naturel ^{238}U ou ^{232}Th	NaCl-AcCl_3 (60-40) $\text{PbCl}_2\text{-AcCl}_3$ (60-40) (Cl-37)	Rapide	Non	Critique avec U Sous- Critique avec Th, besoin d'ADS	<p>Pas d'enrichissement du combustible.</p> <p>Séparation isotopique de ^{37}Cl.</p> <p>Alimentation continue avec du combustible naturel.</p> <p>La décharge est utilisée afin d'obtenir l'inventaire initial d'un nouveau réacteur du même type.</p> <p>La surgénération provoque l'enrichissement du combustible naturel par des actinides fissibles, (mais empoisonnement par leurs propres produits de fission) pas d'enrichissement et pas de retraitement du combustible</p> <p>Potentiel neutronique suffisant pour brûler la plupart des produits de fissions à longue durée de vie.</p> <p>Temps de résidence du combustible long.</p> <p>Dans le cas d'un spectre thermique ou avec un apport en Th, le cœur sous critique nécessite une source de neutrons externe de type ADS.</p>
REBUS [81]	U TRU	$(\text{U,TRU})\text{Cl}_3\text{-NaCl}$ TRU : 15.6 at%	Rapide	Oui Extraction des PF et alimentation en U appauvris	Critique	<p>Chlore naturel : 75.4 % ^{35}Cl et 24.6 % ^{37}Cl.</p> <p>3700 MWt.</p> <p>Combustible U-Pu.</p> <p>Volume cœur/volume total=2/3.</p> <p>Retraitement on-line optimisé : 35 L/jours.</p> <p>Ratio surgénérateur = 0,03.</p> <p>Burn-up = 5 at%.</p> <p>Coefficient de température négatif: - 6pcm/°C.</p> <p>Coefficient Doppler: - 0.5 pcm/°C.</p> <p>Forte dispersion des données nucléaires concernant les isotopes du chlore.</p> <p>Une couverture fertile radiale pourrait améliorer le caractère surgénérateur.</p>

MOSART [82]	TRU 2-3mol%	LiF-NaF-BeF ₂ (15-58-27)	Rapide (réflecteurs en graphite)	Non	Critique	2400 MWt. Coefficient de température proche de -4 pcm/K.
MSR critique [83]	TRU	LiF-NaF-BeF ₂ (15-58-27)	Rapide (pas de graphite)	Oui (unité d'extraction des PF)	Critique	Capacité de transmutation de 99 % des TRU injecté. k diminue avec le temps de refroidissement du combustible usagés des REL. k dépend de l'efficacité d'extraction de U et chute de 1,092 à 1,071 si 0.005 mol% de U est injecté dans le MSR avec TRU. Combustible privé de Doppler. Pas d'étude de sécurité.
MSFR [17]-[19]	²³² Th ²³³ U	Couverture fertile LiF-ThF ₄ (72-28)	Rapide (Retrait du graphite)	Oui	Critique	Retraitement en ligne et retraitement en « batch » . Coefficient Feedback: - 5 pcm/K.

Annexe B : Dispositifs expérimentaux

I.1. Four et appareillage électrochimique

Le four utilisé au cours de ces expérimentations est un four tubulaire de 80 cm de diamètre, construit par Taner France, dont la température est régulée par un coffret électronique via un thermocouple de type K. La température du sel est également mesurée in-situ par un second thermocouple (Thermocoax) de type K. Cette gamme de thermocouple permet une mesure de température dans la gamme 0-1200 °C.

Le potentiostat utilisé pour l'ensemble de ces études est un PAR modèle 263A contrôlé par ordinateur par le logiciel CorrWare (SOLARTRON). Le logiciel Corrview permet de visualiser les enregistrements ainsi réalisés.

La diversité des sels et des expériences implique une différence dans la nature des matériaux utilisés pour la cellule électrochimique, néanmoins la taille et la forme de la cellule électrochimique restent identiques et sont décrits figure B.1.

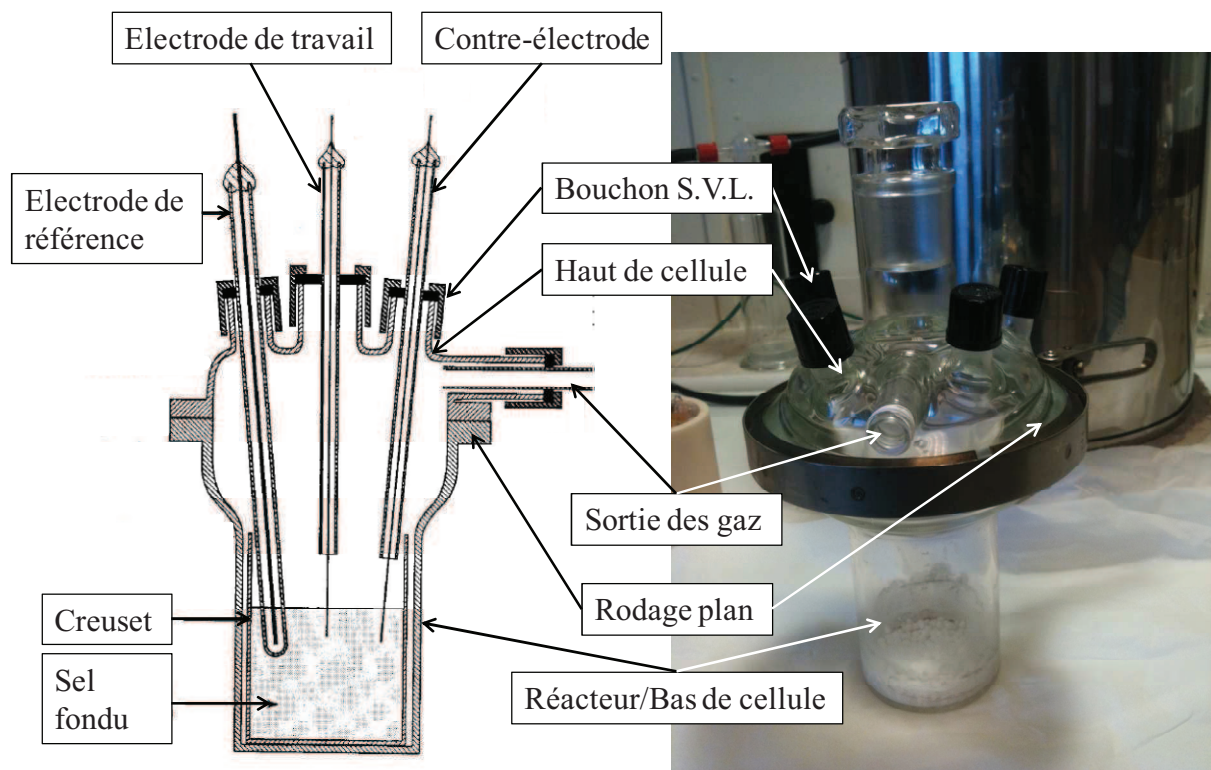


Figure B.1 : Schéma de principe et photo de la cellule électrochimique utilisée

La cellule électrochimique est constituée de deux parties : le bas de cellule (en pyrex ou en quartz), contenant le creuset, et le haut de cellule en pyrex muni de 6 ouvertures de 10 mm de diamètre, fermées par des bouchons à vis de type SVL, et une ouverture supplémentaire de 35 mm de diamètre, fermée par un bouchon en verre rodé. Les deux parties sont solidarisées par un collier de serrage en acier. L'atmosphère de la cellule est maintenue inerte par un flux d'argon. La sortie de la cellule est reliée à une série de flacons laveurs permettant la capture des dégagements gazeux, figure B.2.

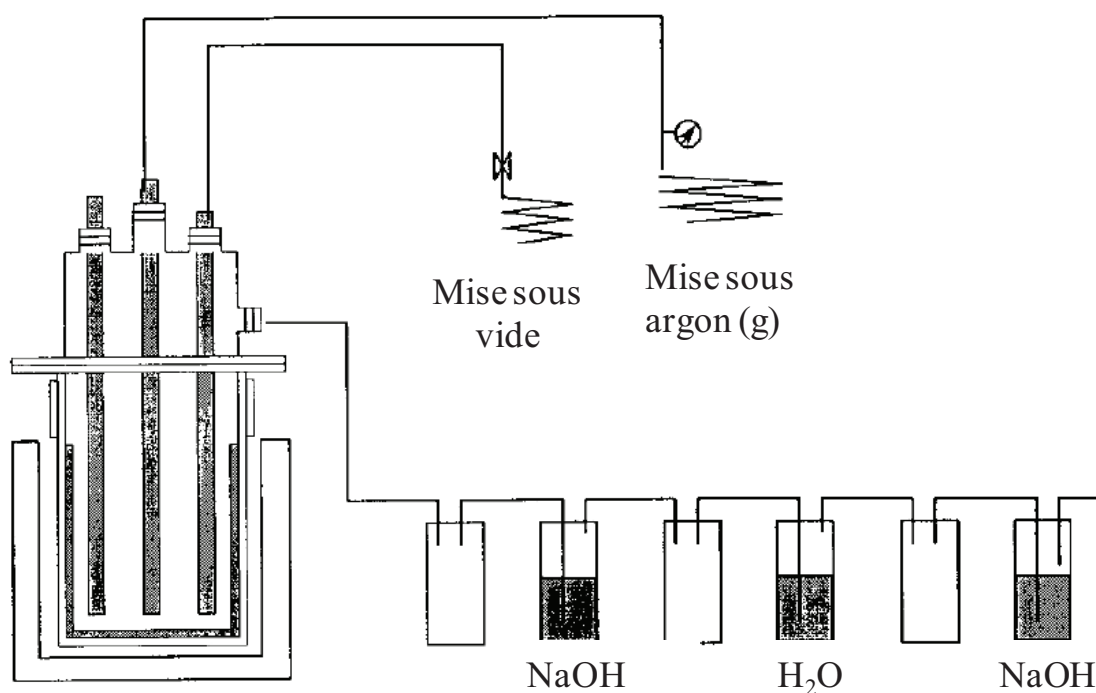


Figure B.2 : Schéma de principe d'une cellule et de son réseau de gaz (entrée/sortie)

1.2. Produits utilisés pour la préparation des sels, des nappes métalliques et des électrodes

Gaz :

- Argon produit par Air Liquide, de type Alphagaz 1

Sels Fluorures :

- Fluorure de lithium (LiF) par Sigma-Aldrich, pureté > 99,5 %
- Fluorure de sodium (NaF), Sigma Aldrich, pureté > 99,5 %
- Fluorure de potassium (KF), Sigma Aldrich, pureté > 99,5 %

- Fluorure de thorium (ThF_4), Rhodia, analyses par diffraction des rayons X et spectres ATG/DSC présentés Annexe C
- Fluorure de nickel (NiF_2), Alfa Aesar, pureté > 99 %

Sels Chlorures :

- Chlorure de lithium (LiCl), Sigma Aldrich, pureté > 99,5 %
- Chlorure de potassium (KCl), Sigma Aldrich, pureté > 99,5 %
- Chlorure d'argent (AgCl), Sigma Aldrich, pureté > 99 %

Tous ces sels sont conservés en boîte à gants sèche et inerte.

Matériaux d'électrodes :

- Nickel (Ni), GoodFellow, 1 mm de diamètre, pureté > 99,9 %
- Argent (Ag), GoodFellow, 1 mm de diamètre, pureté > 99,9 %
- Tungstène (W), GoodFellow, 1 mm de diamètre, pureté > 99,9 %
- Bismuth (Bi), GoodFellow, grenailles de pureté > 99,99 %
- Carbone vitreux (CV), La Carbone-Lorraine, 3 mm de diamètre, pureté > 99,9 %

Le schéma de principe des électrodes est présenté sur la figure B.3, le tableau B.1 récapitule les matériaux électrochimiques utilisés dans les différents sels.

Tableau B.1 : Matériaux électrochimiques utilisés dans les sels pour les différentes études.

Sel	Bas de cellule	Creuset	Electrode de travail	Electrode de référence	Contre-électrode
LiF-ThF_4	Quartz	CV	Au W Bi	NiF_2/Ni	CV
LiCl-KCl	Pyrex	Pyrex	W Bi	AgCl/Ag	CV
LiCl-LiF	Pyrex	Pyrex	W Bi	AgCl/Ag	CV

Selon le milieu fluorure considéré on peut utiliser un creuset en pyrex. En effet, celui-ci présente une remarquable tenue mécanique vis-à-vis du sel fondu FLiNaK . Sa tenue

mécanique est altérée en présence de sels plus acides. Dans ce cas, le creuset de pyrex en milieu fluorure acide est utilisé sous certaines conditions: temps d'expérience court (quelques heures) et température adaptée (600°C maximum), assurant son maintien tout au long de l'expérience. Concernant les tubes, lors de d'exposition à des températures supérieurs à 600°C , les temps d'immersion sont très courts (1 à 2h maximum).

Electrode de référence NiF_2/Ni : $[\text{NiF}_2]=10^{-2}$ mol/kg

Electrode de référence AgCl/Ag : $[\text{Ag}]=0,75$ mol/kg

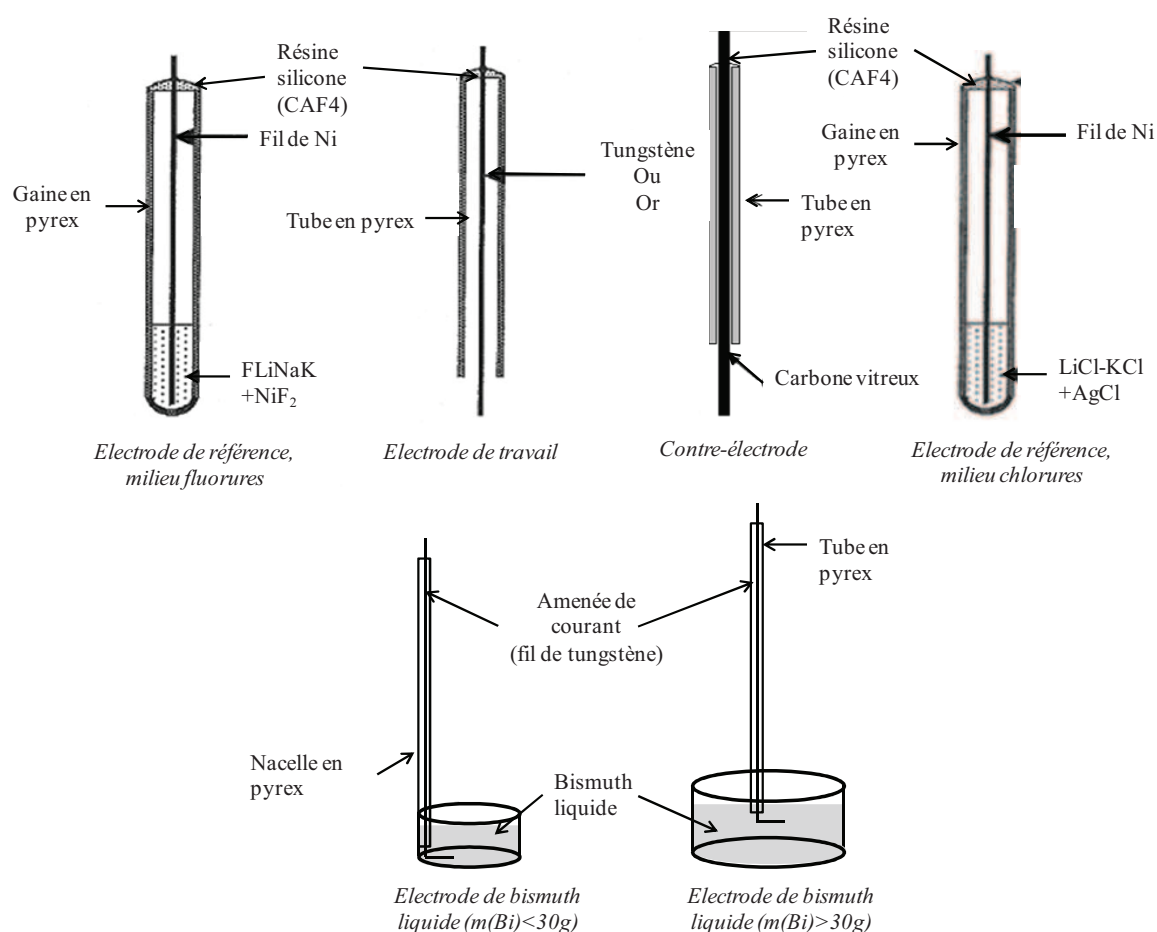


Figure B.3 : Schéma de principe des électrodes utilisées

I.3. Purification du Bismuth

Le bismuth utilisé dans ces études a été purifié par fusion et pipettage. L'objectif est d'éliminer les oxydes de bismuth, liquides à 730°C , en chauffant le métal à 300°C , puis en

prélevant la phase liquide de bismuth pur, dont la température de fusion est de 250 °C. Le bismuth obtenu est ensuite mis en place dans une nacelle, figure B.3 et B.4.



Figure B.4 : *Electrode de bismuth liquide. Nacelle plongée dans un sel LiC-LiF fondu*

Annexe C : Analyse du fluorure de thorium

Le fluorure de thorium utilisé dans les différentes études expérimentales est préparé et fourni par Rhodia. Deux lots ont été reçus et utilisés au cours des quatre dernières années. Une analyse par diffraction des rayons X, ainsi que par DSC a été effectuée pour chaque lot.

Analyses par diffraction X

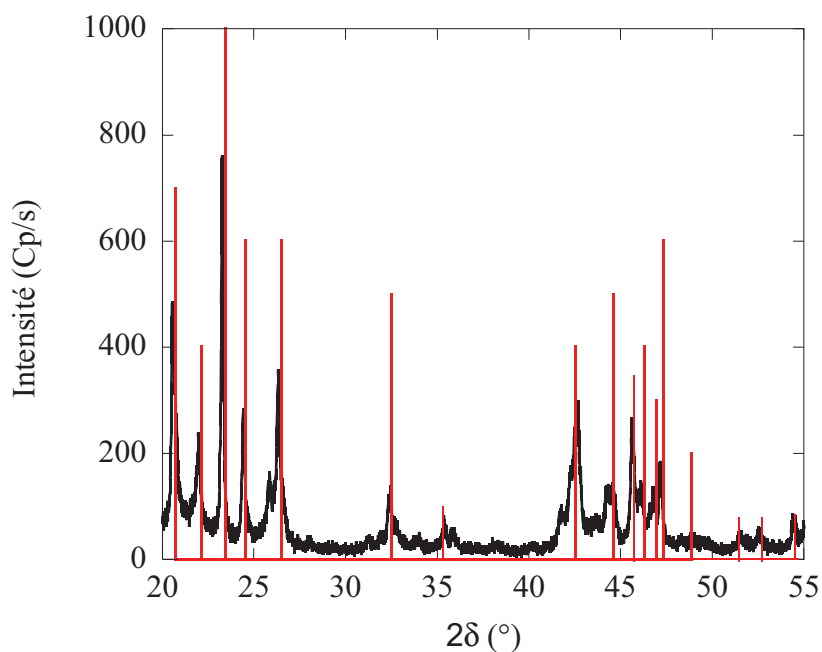


Figure C.1 : Diffractogramme sur poudre de ThF_4

L'analyse par diffraction des rayons X ne révèle pas la présence d'impureté, mais la résolution ne permet pas d'enregistrer les pics de diffraction de produits en très faible quantité. Des enregistrements en ATD/DSC ont donc été effectués, afin de détecter d'éventuelles traces d'impureté pouvant influencer la mesure.

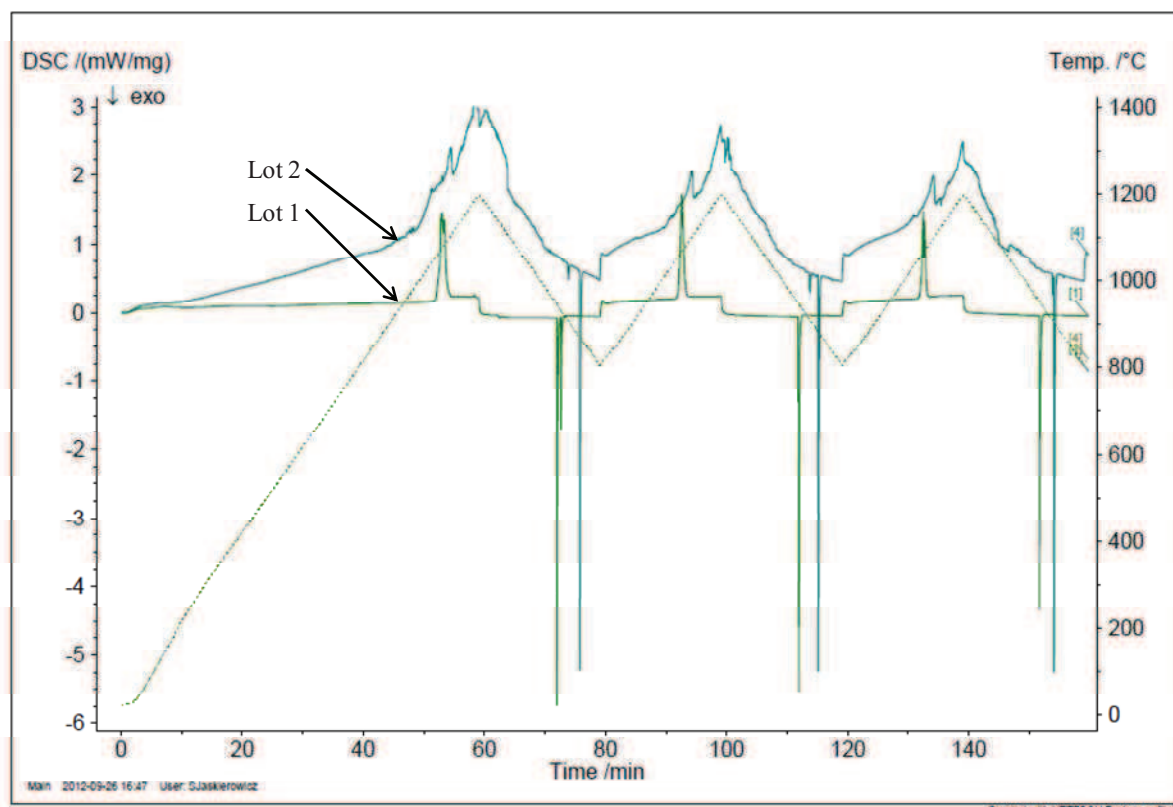
Analyses par DSC.

Figure C.2 : Analyse DSC des deux lots de ThF_4 , en vert le premier lot reçu (2009), en bleu le second (2011)

L'analyse présentée figure C.2 montre la présence d'une impureté impactant le flux thermique enregistré. La nature de l'impureté n'est pas connue à ce jour, et son impact sur la préparation des nappes métalliques n'a pas été démontré. En effet, les analyses ICP-AES effectuées sur le bismuth ne montrent pas la présence d'un élément inattendu. Par contre, ce lot n'est pas utilisable en l'état pour une étude électrochimique poussée, ou pour des essais d'extraction.

L'analyse du lot 1 par Rhodia avant expédition donne environ 2,6 wt% de ThOF_2 présent.

Annexe D : Technique d'analyse par ICP-AES

La spectroscopie d'émission atomique par plasma d'argon à couplage inductif, ou ICP-AES, est une technique permettant l'analyse quantitative des éléments. Tout les éléments, à l'exception de l'argon peuvent être détectés dans une gamme de concentration allant jusqu'à la partie par milliard. Cette technique permet de mesurer simultanément la concentration de différents éléments au sein du même échantillon. Ce type d'analyse élémentaire a permis, à travers une collaboration avec le LASE (CEA, Saclay), d'obtenir la composition de différentes phases métalliques. Afin que l'analyse soit possible, il est nécessaire de solubiliser ces phases

Protocole de mise en solution :

Acides utilisés :

- *HCl à 37%, Prolabo-VWR, AnalR Normapur,*
- *HNO₃ à 68%, Prolabo-VWR, AnalR Normapur.*

Préparation de la solution mère : afin de mettre en solution les échantillons de bismuth, une attaque chimique par l'eau régale (2/3 de HNO₃ et 1/3 HCl) de concentration 10 mol/L est effectuée. La concentration en bismuth recherchée de la solution obtenue est de 200 g/L.

Solution analysée : La solution mère étant trop concentré, il est nécessaire de la diluer d'un facteur 50, afin d'atteindre une concentration en bismuth de l'ordre de 5g/l. Afin d'empêcher la précipitation du Bi, on maintient une concentration en acide de 1,5 mol/L.

Annexe E : Radioprotection

La manipulation de sels radioactifs à base de thorium et d'uranium nécessite la surveillance et le contrôle des installations par un service compétent en radioprotection. Cela implique l'utilisation de salles dédiées, dans notre cas le bâtiment 107, dont l'entrée est réglementée.

Au niveau de l'expérimentateur :

- Le droit d'entrée dans ces salles/ ce bâtiment est conditionné à une visite médicale spécifique permettant la validation de la carte de travailleur exposé aux rayons ionisants. Cette carte doit être renouvelée par un médecin du travail chaque année, sous peine de voir son droit d'entrée suspendu,
- Les doses de radiations auxquelles sont exposés les expérimentateurs sont enregistrées par le biais de dosimètre actif ou passif. Dans le cas de nos installations dédiées à l'uranium et au thorium, le port d'un dosimètre de poitrine passif est obligatoire. Ce dernier est renouvelé et contrôlé trimestriellement,
- L'utilisation de chaussures de sécurité et de blouses dédiées est de rigueur.

Au niveau des salles et du bâtiment :

- Afin d'éliminer les risques de dissémination de matière active en dehors du bâtiment, ce dernier est en dépression. L'air est filtré en entrée par des filtres à poussières, en sortie par des filtres spécifiques à la manipulation de matière active.
- Les fenêtres sont scellées,
- L'eau (expérience ou eau « courante ») utilisée est récupérée dans des récipients de stockage et régulièrement évacuée par une entreprise extérieure compétente,
- L'atmosphère des salles est contrôlée quotidiennement, par le service de radioprotection, par captation de l'air sur des systèmes d'échantillonnage des particules (un par salle),

La manipulation des poudres d'uranium et de thorium s'effectue dans une boîte à gants inerte (afin de limiter la présence d'eau et d'oxygène). Les expériences sont, elles, réalisées en boîte à gant sous air, en dépression par rapport à la salle, afin de limiter une

dissémination en cas de problèmes. Le transfert des éléments actifs d'une boîte à gants à une autre s'effectue avec le port d'un masque à gaz et à particules et en portant des gants.

Bibliographie

-
- [1] S. Delpech, C. Cabet, C. Slim, G. Picard, *Materials Today*, 13 (2010) 34
 - [2] T.K. Mukherjee, *Proceedings of International Conference Characterization and Quality Control of Nuclear Fuels (CQCNF-2002)*, Allied Publishers, NewDelhi, India (2003)
 - [3] R.C. Briant, A.M.W., *Nuclear Science and Engineering*, 2 (1957) 795
 - [4] E.S. Bettis, W.K. Ergen, *Nuclear Science & Engineering*, 2 (1957) 673
 - [5] P.N. Haubenreich, J.R. Engel, *Nuclear Applications & Technology*, 8 (1970) 118
 - [6] Dossier Technique CEA-EDF « Filière Sels fondus », réf. : CEA/DCH/DGR/ADJT/76-51
 - [7] D. Scott, W.P. Eatherly, *Nuclear Applications & Technology*, 8 (1970) 179
 - [8] E.S. Bettis., R.C. Robertson, *Nuclear Applications & Technology*, 8 (1970) 190
 - [9] M.E. Whatley, L.E. McNeese, W.L. Carter, L.M. Ferris, E.L. Nicholson, *Nuclear Applications & Technology*, 8 (1970) 170
 - [10] A.M. Perry, H.F. Bauman, *Nuclear Applications & Technology*, 8 (1970) 208
 - [11] V. Berthou, *Thèse de doctorat*, Université d'Evry – Val d'Essonne, (2000)
 - [12] D. Lecarpentier, *Thèse de doctorat*, Conservatoire National des Arts et Métiers, (2001)
 - [13] C.D. Bowman, "Once-Through Thermal-Spectrum Accelerator-Driven System for LWR Waste Destruction Without Reprocessing: Tier-1 Description", ADNA/98-04 (1998)
 - [14] L. Mathieu, *Thèse de doctorat*, Institut National Polytechnique de Grenoble (2005)]
 - [15] L. Mathieu, D. Heuer, *Proceedings of the Global international conference*, Tsukuba, Japan (2005)
 - [16] L. Mathieu, D. Heuer, R. Brissot, C. Garzenne, C. Le Brun, D. Lecarpentier, E. Liatard, J.-M. Loiseaux, O. Méplan, E. Merle-Lucotte, A. Nuttin, E. Walle, J. Wilson, *Progress in Nuclear Energy*, 48 (2006) 664
 - [17] E. Merle-Lucotte, D. Heuer, M. Allibert, V. Ghetta, D. Le Brun, L. Mathieu, R. Brissot, E. Liatard, *Proceeding of ICAPP 2007*, Nice, France, (2007)
 - [18] E. Merle-Lucotte, *Mémoire d'Habilitation à Diriger les Recherches*, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble, (2008)
 - [19] S. Delpech, E. Merle-Lucotte, D. Heuer, M. Allibert, V. Ghetta, C. Le-Brun, *Journal of Fluorine Chemistry*, 130 (2009) 11
 - [20] S. Delpech, E. Merle-Lucotte, D. Heuer, C. Slim, "Liquide fuel for nuclear energy: The Molten Salt Fast Reactor (MSFR) concept", Chapitre de *Liquid Fuels: Types*,
-

Properties and Production, de la série de livres: *Energy Science, Engineering and Technology*, Nova Science Publishers, (2011)

- [21] R.J. Kedl, *Rapport ORNL n°4396*, (1969)
- [22] R.H. Chapman, *ORNL-TM348*, (1964) 112
- [23] W.R. Grimes, *Nuclear Applications & Technology*, 8 (1970) 137
- [24] J.C. Mailen, G.I. Cathers, *Rapport ORNL n°4224*, 1968
- [25] D.M. Moulton, W.R. Grimes, J.H. Shaffer, *Rapport ORNL n°4344*, (1968)
- [26] L.M. Ferris, *Rapport ORNL n°4344*, (1968)
- [27] J.J. Egan, R.W. Wiswall, *Nucleonics*, 15 (1967) 104
- [28] A. Laplace, J.F. Vigier, T. Plet, C. Renard, F. Abraham, C. Slim, S. Delpech, G. Picard, Brevet dépos2 le 29/09/2011, n°FR 11/58572, (2011)
- [29] S. Jaskierowicz, S. Delpech, P. Fichet, C. Colin, C. Slim, G. Picard, *Proceeding of ICAPP 2011*, Nice, (2011)
- [30] J. Finne, *Thèse de doctorat*, Université Paris VI, (2006)
- [31] H. Moriyama, K. Yajima, Y. Tominaga, K. Moritani, J. Oishi, *Proceedings of the 1st International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology*, Kyoto, Japan (1983) 419
- [32] H. Moriyama, Sheshimo T., Moritani K., Ito Y., Toshiaki T., *Journal of Alloys and Compound*, 213/214 (1994) 354
- [33] L.M. Ferris, J.C. Mailen, J.J. Lawrance, F.J. Smith, E.D. Nogueira, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, 32 (1970) 2019
- [34] HSC Chemistry 5.11 database, Outokumpu Research Oy, Finlande
- [35] V.A. Lebedev, *Chelyabinsk Metallurgiya*, (1993)
- [36] O. Connocar, N. Douyère, J. Lacquement, *Journal of Alloys and Compounds*, 389 (2005) 29
- [37] S. Cantor, C.E. Roberts, H.F. McDuffie, *Rapport ORNL n°4229*, (1967)
- [38] R. E. Thoma, H. Insley, B. S. Landau, H. A. Friedman and W. R. Grimes, *Journal of Physical Chemistry*, 63 (1959) 1266
- [39] B. Tremillon, « La chimie en solvant non-aqueux », Presses Universitaires de France, (1971)
- [40] S. Jaskierowicz, S. Delpech, C. Slim, G. Picard, *Proceedings of the First ACSEPT International Workshop*, Portugal, (2010)

-
- [41] A.L. Bieber, L. Massot, M. Gibilaro, P. Chamelot, P. Taxil, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 5022
- [42] D.L. Manning, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 7 (1964) 302
- [43] L.M. Toth, G.E. Boyd, *Journal of Physical Chemistry*, 77 (1973) 1384
- [44] C. Bessada, A. Rakhmatullin, A.L. Rollet, D. Zanghi, *Journal of Nuclear Materials*, 360 (2007) 43
- [45] L.M. Toth, *Journal of Physical Chemistry*, 75 (1971) 631
- [46] L.M. Toth, G.E. Boyd, *Journal of Physical Chemistry*, 77 (1973) 2654
- [47] J.P. Young, *Inorganic Chemistry*, 6 (1966) 1486
- [48] J. Limsden, "thermodynamics of molten salts mixtures", Acad. Press. New York, (1966)
- [49] F. Seon, *Thèse de doctorat*, Université Paris VI, (1981)
- [50] D. Ferry, *Thèse de doctorat*, Université Paris VI (1985)
- [51] Y. Mottot, *Thèse de Doctorat*, Université Paris VI, Paris, (1986)
- [52] T. Yanagi, K. Sakoda, K. Tsuji, *Technology report of the Osaka University*, 28 (1978) 1428
- [53] L. Cassayre, J. Serp, P. Soucek, R. Malmbeck, J. Rebizant, J.-P. Glatz, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7432
- [54] L. Martinot, *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry Letters*, 103 (1986) 357
- [55] J.A. Plambeck, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Element*, vol. X: Fused salt systems, M. Dekker, New York, (1976)
- [56] L. Yang, R.G. Hudson, C.-Y. Chien, *Physical Chemistry of Process Metallurgy*, (1961) 925
- [57] D. Lambertin, J. Lacquement, S. Sanchez, G. Picard, *Electrochemistry Communications*, 3 (2001) 519
- [58] D. Lambertin, *Thèse de Doctorat*, Université Paris VI, Paris, (2002)
- [59] F. Lantelme, A. Salmi, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) 3451
- [60] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimie-Principes, méthodes et applications*, édition Masson (1983)
- [61] T.B. Berzins, P. Delahay, *Journal of American Chemical Society*, 75 (1953) 553
- [62] G. Mamantov, D.L. Manning, J.M. Dale, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 9 (1965) 253
-

-
- [63] S. Delpech, « Introduction à la spectroscopie d'impédance électrochimique, Cours DEA Chimie Analytique, INSTN, (1991-2004)
- [64] J.S. Bryner, *Proceedings of 2nd United Nation International Conference of. Peaceful uses of Atomic Energy*, 7 (1958) 209
- [65] A.M. Poyarkov , *Russian Metallurgy*, 5 (1974) 96
- [66] C.E. Shilling L.M. Ferris, *Journal of Less Common Metals*, 20 (1973) 155
- [67] F.J. Smith, *Journal of Less Common Metals*, 27 (1972) 195
- [68] J. Sangster, A.D. Pelton, *Journal of Phase Equilibria*, 12 (1991) 447
- [69] G. Grube, H. Vosskühler, H. Schlecht, *Zitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 40 (1934) 270
- [70] M.S. Foster, S.E. Wood, C.E. Crouthamel, *Inorganic Chemistry*, 3 (1964) 1428
- [71] W. Weppner, R.A. Huggins, *Journal of the Electrochemical Society*, 125 (1978) 7
- [72] K. Fukuwara, A. Iecocq, Y. Kato, K. Mitachi, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 27 (1990) 1157
- [73] C.D. Bowman, *Annual review of Nuclear and Particule Science*, vol. 48, 1998
- [74] A. Dudnikov, P. Alekseev, N. Kotkin, L. Men'shikov, S. Subottin, *Proceeding of the 3rd International Conference on Accelerator-Driven Transmutation Technologies and Application*, ADTTA99, Prague, (1999)
- [75] I. Slessarev, *Proceedings of the GLOBAL-99 Conference*, Jackson Hole, WY, USA, (1999)
- [76] MOST – Molten Salt Reactor Technology Phase 1
- [77] T. Mukaiyama, T. Takizuka, M. Mizumoto, Y. Ikeda, T. Ogawa, A. Hasegawa, H. Takada, H. Takano, *Progress in Nuclear Energy*, 38 (2001) 107
- [78] J. Vergnes, D. Lecarpentier, *Nuclear Engineering and Design*, 216 (2002) 43
- [79] I. Slessarev, G. Palmiotti, M. Salvatores, V. Berthou, *Nuclear Technology*, 146 (2004) 230
- [80] I. Slessarev, *Annals of Nuclear Energy*, 33 (2006) 325
- [81] A. Mourogov, P.M. Bokov, *12th International Conference on Emerging Nuclear Energy Systems (ICENES'2005)*, Brussels, Belgique, (2005)
- [82] V. Ignatiev, V. Afonichkin, O. Feynberg, A. Lopatkin, A. Merzlyakov, A. Myasnikov, A. Panov, V. Smirnov, V. Subbotin, A. Surenkov, A. Toropov, I. Tretiakov, G. Vanukova, R. Zakirov, D. Da Cruz, S. Dulla, E. Malambu, W. Maschek, A. Rineiski,

- M. Schikorr, A. Stanculescu, M. Szieberth, S. Wang *Proceeding of 9th OECD/NEA IEM on Partitionning and Transmutation*, Nimes, France, (2006)
- [83] B. Becker, M. Fratoni, E. Greenspan, *2nd COE-INES International symposium on Innovative Nuclear Energy Systems*, Yokohama, Japan, (2006)

Notations usuelles

E^0 : potentiel redox standard du système Ox/Red (V/Réf.)

E_{eq} : potentiel d'équilibre du système Ox/Red (V/Réf.)

$a(i)_{SF}$: activité de l'espèce « i » le sel fondu SF

n (ou z): nombre d'électrons échangés

$n(M)$: nombre de mole de l'espèce M (mole)

$x(M)$: fraction molaire de l'espèce M

\mathcal{F} : Constante de Faraday, $\mathcal{F}=96500C$

R : Constante des gaz parfait, $R=8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$p(M)$: pression partielle de l'espèce M (atm.)

T : température ($^{\circ}C$ ou K),

I_p : courant de pic en ampère (A)

J : densité de courant (A/cm^2)

C : concentration ($mol.cm^3$)

S : surface de l'électrode (cm^2)

$D(M)$: coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$) de l'espèce M

v : vitesse de balayage ($mV.s^{-1}$)

$\gamma(M)$: coefficient d'activité de l'élément M

δ : épaisseur de la couche de diffusion (cm)
